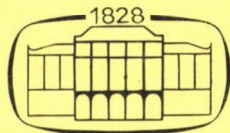


307.243

84
1995



Kémiai Közlemények

81

kötet

1-2

Főszerkesztő
Markó László

17.

✓

Akadémiai Kiadó, Budapest 1995 KEKOAS 81 (1-2) 1-164 (1995)

KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK FOLYÓIRATA

80. KÖTET 1–2. SZÁM

Főszerkesztő:
MARKÓ LÁSZLÓ

Szerkesztő:
CSÁKVÁRI BÉLA

A szerkesztőbizottság tagjai:
BLICKLE TIBOR, BURGER KÁLMÁN, GÖRÖG SÁNDOR,
HARGITTAI ISTVÁN, HOLLÓ JÁNOS, PUNGOR ERNŐ,
SZÁNTAY CSABA, TÜDÖS FERENC, VÉRTES ATTILA

A Kémiai Közlemények változó terjedelmű füzetekben jelenik meg. Egy kötet általában két füzetből áll. Évente két kötet kerül kiadásra.

A folyóiratban a Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztályán, bizottságaiban és munkabizottságaiban, ill. akadémiai rendezvényeken elhangzott kémiai előadások, továbbá egy-egy témakör újabb eredményeit kritikailag összefoglaló közlemények kerülnek közlésre.

A kéziratokat 5—15 soros magyar és angol nyelvű összefoglalással ellátva a szerkesztőségbe kérjük beküldeni: Csákvári Béla, 1518 Budapest 112, Pf. 32 címre. A szerkesztőség telefonszáma: 166-9888/1605.

A Kémiai Közlemények előfizetési ára 1994-ben kötetenként 484,- Ft 10%-os áfával. Belföldi megrendelések az Akadémiai Kiadó (1117 Budapest, Prielle Kornélia u. 19—35. Pénzforgalmi jelzőszám: 215—11488), külföldi megrendelések a KULTURA Külkereskedelmi Vállalat (1389 Budapest, Fő utca 32. Pénzforgalmi jelzőszám: 218—10990) útján eszközölhetők.

**A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK**

az 1995. évi közgyűlés keretében május 9-én tartott
tudományos ülésének programja

ÚJ UTAK A SZERVES KÉMIÁBAN

Oláh György,

az MTA tiszteletbeli tagja,
az 1994. évi kémiai Nobel-díjas (USA)
Elektrofil szolvatáció

Messmer András,

a kémiai tudományok doktora
Kondenzált gyűrűrendszerek aromás jellege

Molnár Árpád,

a kémiai tudományok doktora
C–O kötésű vegyülettípusok átalakulásai elektrofil katalizátorokon

ELEKTROFIL SZOLVATÁCIÓ

GEORGE A. OLAH

az MTA tiszteletbeli tagja

Loker Hydrocarbon Research Institute, University of Southern California,
Los Angeles, California

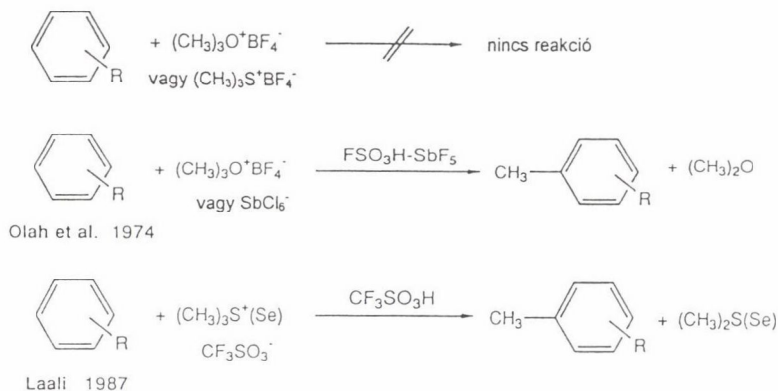
Hölgyeim és Uraim!

Engedjék meg, hogy előadásomban ne annyira a múlt eredményekről, hanem most folyó kutatásokról számoljak be. Szeretnék Önöknek egy olyan területről beszámolni, amely még jelenleg nagyon aktívan folyó kutatás alatt áll, és amely, azt hiszem, további érdekes és új lehetőségeket nyit meg a kémiában.

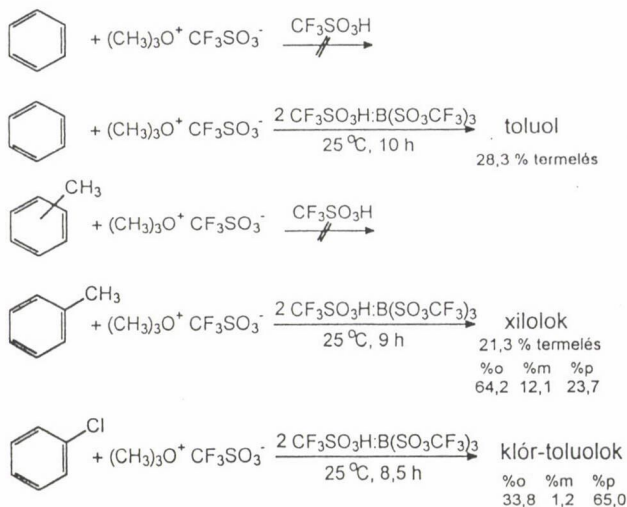
Az alapvető fontosságú és sokat vizsgált nukleofil solvatáció elektrondonor tulajdonságú oldószereknek, mint környezetnek a kölcsönhatása elektronhiányos vegyületekkel. Amiről én ma beszélni szeretnék, az ennek, mondjuk a tükörképe, vagyis elektrofil solvatáció, ami, azt hiszem, hogy ugyancsak eléggé általános jelentőséget fog elnyerni. Az elektrofil solvatáció alapja az, hogy önmagukban már elektronhiányos vegyületek vagy közbenső (átmeneti) termékek még további kölcsönhatásra képesek. Annak dacára tehát, hogy ezek elektronhiányosak és sok esetben már pozitív töltéssel rendelkeznek, mégis megvan az a képességük, hogy további elektronátadó kölcsönhatásra tudjanak lépni. Ez a kölcsönhatás erősen elektronhiányos környezettel történik, vagyis igen erős savakkal (szupersavakkal), akár Brönsted-, akár Lewis-értelemben. Valószínű, hogy bizonyos fokig kezdetben Önöknek úgy látszik, hogy ilyen kölcsönhatás létrejötte nem nagyon valószínű. Remélem azonban, hogy előadásom végén, bizonyos mértékben, meggyőztem Önöket arról, hogy ez a kölcsönhatás nemcsak létezik, de ténylegesen új perspektívákat nyit meg a kémiában.

Hans Meerwein, aki századunk egyik legnagyobb kémikusa volt, sok vizsgálatot végzett úgynevezett óniumvegyületekkel. Ezek közül a trialkil-oxóniumionokat pl. Meerwein-sóknak is nevezik. Meerwein maga azonban sohasem volt képes karbéniumionokat, tehát háromvegyértékű elektronhiányos C-Lewis-savakat szabad formában előállítani. Ennek talán az volt az oka, hogy az Ő korában nem álltak rendelkezésre azok az erős savak, amelyekkel én ezt aztán évekkel később el tudtam érni. Ennek ellenére a Meerwein-sók

kémiaja fontos és sokat használt. A Meerwein-sók – pl. a trimetil- vagy a trietil-oxóniumsók – nagyon jó alkilező ágensek, azonban csak heteroatom nukleofileket alkileznek. A szén alkilezését ezekkel nem lehet elvégezni. Mi azonban már körülbelül 20 évvel ezelőtt megfigyeltük azt, hogy ha egy Meerwein-sóhoz – amely tehát önmagában egyszerű aromá-sokkal, mint mondjuk benzollal vagy toluollal nem reagál – úgynevezett szupersavat, az általunk felismert nagyon nagy savasságú rendszert adunk, akkor a Meerwein-só hatásos alkilező ágenssé válik [1]. Ilyen módon pl. benzolt is lehet trimetil-oxóniumsóval metilezni. Khosrow Laali, aki korábban e területen posztdoktoranduszként velem dolgozott, később ezt kiterjesztette és azt találta, hogy a még gyöngébb alkilező trimetil-szulfónium- vagy trimetil-szenenóniumionok hasonló szupersavas aktiválás eredményeként ugyancsak jó alkilező ágensekké válnak [2].

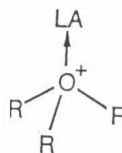
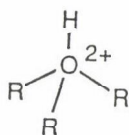


Az elmúlt években visszatértünk erre a területre és részletes kutatásokat hajtottunk végre. Azt találtuk, hogy ez az aktiválás függ a sav erősségétől [3]. Például a szupersavak kategóriájába tartozó trifluor-metánszulfonsav (amelynek a Hammett-féle savfunktioértéke kb. $H_0 = -14,6$) még nem elég erős sav ahhoz, hogy jelenlétében a benzolt trimetil-oxónium-ionnal metilezzük. A trifluor-metánszulfonsav savasságát azonban nagyon egyszerűen lehet növelni, ha bór-trisz-triflátot adunk hozzá, így ugyanis nagyon erős triflátobór szupersavat ($H_0 = -20, -21$) kapunk. Ez a keverék tulajdonságaiban nagyon hasonlít a $\text{HF}-\text{BF}_3$ -hoz, azonban mivel mindkét komponense folyadék, nagyon könnyű használni. Előállítás egyszerűen úgy történik, hogy trifluor-metánszulfonsavhoz bór-trikloridot adunk, és a képződött hidrogén-kloridot elszívjuk. Az így nyert erős konjugált szupersav jelenlétében most már a benzol is metileződik. Az elért 28 %-os termelés nem túl magas, és nyilvánvalóan toluolt



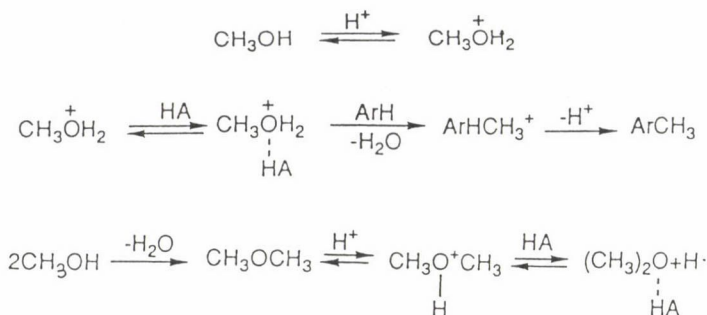
vagy xilolt így nem praktikus előállítani, ez azonban több annál, mintha csak tömegspektrometriával vagy gázkromatográfiával mutattuk volna ki a termék jelenlétét. A további példák arra utalnak, hogy az aktiválás általános jellegű, hiszen egész sor aromás vegyületet, még dezaktivált aromásokat is lehet Meerwein-sókkal ilyen szupersavas aktiválás mellett alkilezni. Az izomerösszetétel mindig jellegzetes elektrofil szubsztitúcióra utal.

Természetesen felmerül a kérdés, miért aktivál egy ilyen erős protonsav egy oxónium-iont? A magyarázat, amit ajánlani tudunk erre az, hogy az oxóniumionban, bár ez egy kis pozitív ion, az oxigénatomon még egy kötetlen elektronpár van, amely nagyon erős savval további kölcsönhatásba tud lépni [4]. A kötetlen elektronpár és az erős sav közötti kölcsönhatás tulajdonképpen szolvatáció, és mivel erős sav váltja ki, ez elektrofil szolvatáció. Ebben az esetben ez konkrétan protolitikus szolvatáció. Végeredményben *de facto* protonálás jöhet létre, és protónium-oxónium-dikationt kapunk. Az, hogy egy kis pozitív iont még egyszer meg lehet protonálni, és egy kétszer pozitívan töltött átmeneti termék keletkezik, igen érdekesnek, de egyúttal problematikusnak látszik, főként a két azonos töltés taszító hatása miatt. Az ilyen ionoknak nevet is adtunk a megfelelő görög szó alapján. Ezeket *gitonikus* (közeli) dikationoknak nevezzük, ellentétben a *disztionikus* (távoleső) dikationoktól, ahol persze a probléma sokkal kisebb, mert a töltés-töltés repulzió a távolsággal nagyon erősen lecsökken. Ezt az aktiválást nem csak protonsavakkal, de Lewis-savakkal is el lehet érni, amiről majd később részletesebben beszélni fogok.

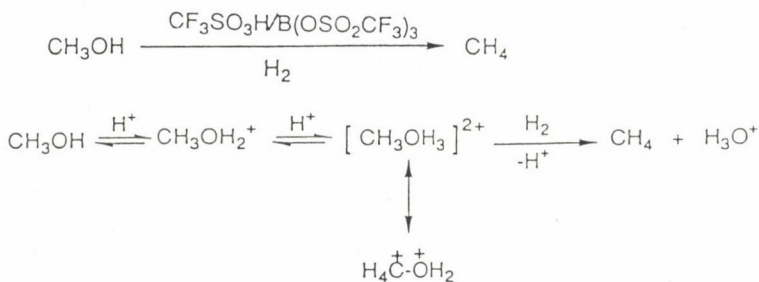


Az oxóniumionok fentiekhez hasonló protolitikus aktiválása nem csak a tercier trialkil-oxóniumionokra, vagyis a Meerwein-típusú oxóniumsókra vonatkozik, hanem savas (szekunder vagy primer) oxóniumsókra is fennáll. Már hosszú idővel ezelőtt vizsgáltam pl. alkoholok és éterek protonálását. Az így nyert ún. savas oxóniumionokat NMR-módszerrel és más spektroszkópiás eljárásokkal tudtuk karakterizálni. A metil-alkohol például, mint tudjuk, erős savban protonálódik, és szupersavban ez a protonálódás teljessé válik. Tehát ha pl. mágikus savban vagy más, hasonlóan nagyon erős savban feloldunk metil-alkoholt, akkor már nincs nem protonált metil-alkohol jelen egyensúlyban. A metil-alkohol ugyanis a nagyon erős savval szemben elég jó bázis és teljesen protonálódik. Főlegben lévő szupersav hatására azonban létrejön a második protolitikus kölcsönhatás, azaz protoszolvatáció következik be. Ennek eredményeként a metil-oxóniumion nagymértékben aktiválódik, és például képes lesz aromások metilezésére. Az már évekkel korábban is ismert volt, hogy a metil-alkohol erőteljes körülmények között metilezni tud erősen aktivált aromásokat, mint például fenolokat. Szupersavas aktiválással az alkilezés még szobahőmérsékleten is viszonylag jó termelésekkel bekövetkezik és kiterjeszthető kevésbé aktivált (vagy deaktivált) aromásokra is [5]. Amint jól ismert, a metil-alkohol nagyon könnyen ad bimolekulás dehidratálás eredményeként dimetil-étert, amely szupersavas körülmények közt maga is hasonlóan nagyon erős elektrofil metilező ágens.

Jól ismert, hogy katalitikus redukcióknál a fémkatalizátor a hidrogént aktiválja. Ezzel szemben ionos hidrogénezést is végrehajthatunk, amikor is nem a hidrogént, hanem a szubsztrátumot aktiváljuk. Ha például egyes szénvegyületeket erős savas közegben elektrofil karbokationos aktiválásnak vetünk alá, akkor maga a molekuláris hidrogén (azaz dihidrogén) könnyen képes ezeket redukálni. Mi azt találtuk, hogy pl. a metil-alkohol trifluor-metánszulfonsav-bór-trisz-triflát szupersav jelenlétében szobahőmérsékleten, viszonylag alacsony nyomáson majdnem kvantitatívan egészen metánig redukálható [6]. Ennek értelmezésére azt kell javasolnom, hogy az átmeneti termék nem lehet az egyszerűen protonált metil-alkohol (metil-oxóniumion), mert ez nem eléggé aktív C-elektrofil. Hiszen alkil-oxóniumionokban a szomszédos oxigén – egy Winstein-szerű szomszédcsoporthoz – nagymértékben de-



lokalizálja a töltést, azaz ezek csak nagyon gyöngé szén elektrofilként viselkedhetnek. Egy második protolitikus kölcsönhatás azonban nagyon lecsökkenti az oxigén szomszéd-csoporti hatását és nagy mértékű aktiválódást idéz elő, ami lehetővé teszi, hogy molekuláris hidrogén egészen enyhe körülmények között könnyen reagáljon a karbokationos centrummal.

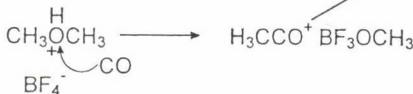


Már a múlt század igen gyakran sok érdekességet tartalmazó német irodalmában ismert volt, hogy metil-alkoholt cink-kloriddal magas hőmérsékleten melegítve szénhidrogének keletkeznek, amelyeket persze akkoriban nehéz volt részletesebben analizálni. Az 1970-es évek végén, amikor a szupersavas stabilis karbokationos kémia kezdett elterjedni, Pearson újra vizsgálta ezt a reakciót polifoszforsavval [7]. Leírta, hogy a metil-alkoholt szénhidrogénkeverékké lehetett kondenzálni és mechanizmust is javasolt erre. Persze, amint tudják, egy mechanizmust nem lehet bebizonyítani, csak azt lehet megmutatni, ha nem áll egyetértésben a kísérleti tényekkel. A javasolt mechanizmus szerint a használt savas rendszerben a metil-alkohol metilkationná ionizálódik, és a metilkation a főlegben lévő metanolt alkilezi az egyik C–H kötésen. Ez a mechanizmus nagyon valószínűtlen, két okból is. Egyrészt a metilkation kondenzált fázisban termodinamikai okokból nagyon előnytelen; másrészt még ha létezne is, akkor is a metil-alkoholt az oxigénatomon alkilezné. Szupersavas oldatban az általam javasolt valószínűbb mechanizmus szerint a monoprotonált metanol

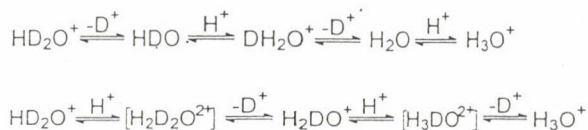


Ismeretes, hogy ma a világban az ecetsav túlnyomó részét iparilag a Monsanto-cég által kidolgozott eljárás szerint a metanol karbonilezésével, a Wilkinson-féle homogén komplex ródiumkatalizátorral állítják elő. A folyamat alapkémiaja is jól ismert. Az eljárásnak van azonban két nagy hátránya. Egyrészt nagy mennyiségű drága ródiumkatalizátorra van szükség, másrészt az aktiválás jóddal történik, ami korróziós és egyéb problémákat jelent az üzemi technológia szempontjából. Érdekes ezért, hogy ezt a folyamatot szupersavas kémiával is nagyon könnyen végre lehet hajtani. A metil-alkohol könnyen dehidratálható dime-tiléterré, a dimetil-éter pedig szupersavas aktiválással metilezni tudja a szén-monoxidot [8]. Itt sem a monoprotonált forma, hanem a protoszolvatált ion a tulajdonképpeni reagens, amely acetilkationná metilezi a szén-monoxidot, amely aztán már ismert módon könnyen adja a terméket.

Amikor idáig jutottunk ezen az új területen, akkor még bátrabbak lettünk és feltettük a kérdést, hogy is áll a helyzet ezeknek az oxóniumionoknak az alapvegyületével, vagyis magával a hidróniumionnal. Amint jól tudjuk, a víz protonálása és a hidróniumion a kémia alapjaihoz tartozik, amiről itt nem kell részletesen beszélni. Amikor az 1960-as évek elején



a szupersavas rendszereket sikerült megtalálnom és tanulmányoznom, rövidesen világossá vált, hogy a víz ilyen nagy savasságok mellett teljesen protonálódik, azaz nincs már jelen egy $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+$ egyensúly. Ezen az alapon sikerült a különböző izotóppal jelölt hidróniumion izotopomereket előállítani és vizsgálni. Az adott körülmények között ezek stabilisak, azaz nem vesznek részt izotópcseré reakciókban. Victor Gold, a londoni King's College néhai professzora végzett például NMR-vizsgálatokat ezekkel az izotopomerekkel [9]. Mivel, ahogy mondtam, ilyen nagy savasság mellett a víz jó bázis, azaz teljesen protonált és így nincs már egyensúly (nincs izotópcseré reakció), ezért bizonyos fokig meglepetésként tapasztaltuk néhány évvel ezelőtt, hogy ha ezekhez az izotopomer hidróniumionokhoz könnyű vagy nehéz szupersavat adtunk, attól függően, hogy melyik irányba akartunk menni, és még tovább növeltük a savasságot, akkor találtunk hidrogén-deutérium kicserélődést [10]. Ez azért volt érdekes, mert ha csökkentenénk a savasságot, akkor el tudnám képzelni, hogy deprotonálás majd újra protonálás vagy deuterálás következik be. De a szupersavasság további emelésével ténylegesen az történik, hogy kezd beállni egy második egyensúly, ami lényegében a víz diprotonálását jelenti. Ez a megfigyelés, vagyis hogy a vizet nem csak protonálni, hanem diprotonálni is lehet, első alkalommal megdöbbsent mindenkit. De ha meggondoljuk, hogy a hidróniumionban még ott van egy kötetlen elektronpár, ez a második kötetlen elektronpár, ha megfelelő erősségű Brönsted- vagy Lewis-savval, vagy más elektrofillal hozzuk össze, további kölcsönhatásba tud lépni.



Az experimentális vizsgálatok, amelyekről eddig beszéltem – tehát a hidrogén-deutérium kicserélődés ugyanúgy, mint az alkilezés és egyéb reakciók – csak egy része volt kutatásainknak. Ezeknek a rendszereknek a jellemzésére kvantumkémiai számításokat is lehet végezni. Én magam nem vagyok teoretikus, de szerencsére mindig voltak barátaim mint John Pople és Paul Schleyer, akikkel egy közös munkában néhány évvel ezelőtt a vízre vonatkozóan végeztünk számításokat [10]. Megállapítottuk, hogy a diprotonált víz teljesen stabilis energiaminimumot jelent különböző számítási szinteken. Később az én kutatócsoportom maga kiterjesztette ezeket a számításokat. Kiszámítottuk a víz, a metil-alkohol, a dimetil-éter és a trimetil-oxóniumion mono- és diprotonálásának az energiáit (1. táblázat), valamint a megfelelő protonaffinitásokat is (2. táblázat) [11]. Az 1. ábrán a megfelelő struktúra-

1. táblázat

Semleges, mono- és diprotonált bázisok teljes energiái Hartree egységekben MP2/6-31G*//HF/6-31G* szinten (nullapont vibrációs energiák kcal/mol-ban, az HF/6-31G*//HF/6-31G* szint skáláján 0,8929 faktorral) [G2 energiák Hartree egységekben]

	bázis	E _{szabad bázis} (a)	E _{protonált forma} (b)	E _{diprotonált forma} (c)
1	H ₂ O	-76,19596 (12,9) [-76,33205]	-76,47382 (20,6) [-76,59193]	-76,38558 (25,7) [-76,49330]
2	MeOH	-115,34495 (31,0)	-115,64418 (38,5)	-115,59182 (41,7)
3	Me ₂ O	-154,50207 (48,3)	-154,81314 (55,7) -154,82683 (59,9) ^a	-154,84654 (64,3) ^a
4	Me ₃ O ⁺	-193,98172 (73,0)	-194,02561 (72,9)	

^a MP2/6-31G*//MP2/6-31G*

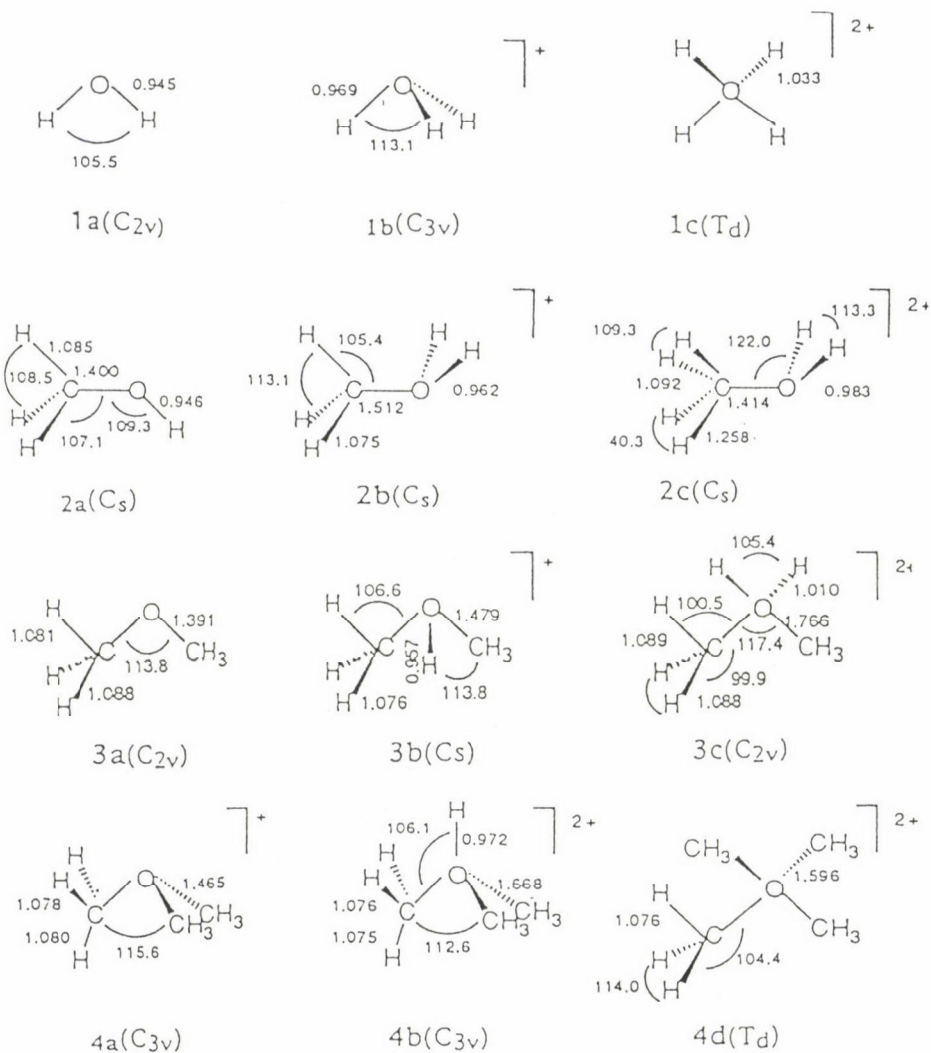
kat láthatjuk. Ezek a struktúrák mindig a talált valóságos minimumstruktúrákra vonatkoznak, tehát ezek nem az átmeneti állapotok struktúrái, hanem valóságos minimum-struktúrák. Az én szememben – aki, mondjuk klasszikus kémikus vagyok olyan vonatkozásban, hogy én experimentális kémián nőttem fel – a kvantummechanikai számítások, ugyanúgy, mint azok a spektroszkópiai módszerek, például az NMR-spektroszkópia, amelyek életem folyamán fejlődtek ki, mindinkább nagyon hathatós eszközzé váltak. Ez nem csak arra jó, hogy segítségével új koncepciókat lehet kontrollálni, de intuíciót is kap az ember. Például számításaink azt mutatták, hogy a tetrametilezett oxigén dikation, vagyis a metilezett trimetil-

2. táblázat

Protonoaffinitások és izodezmikus entalpiák gázfázisban, kcal/mol egységekben az MP2/6-31G*//HF/6-31G* szinten (G2 számított energiértékek kcal/mol-ban)

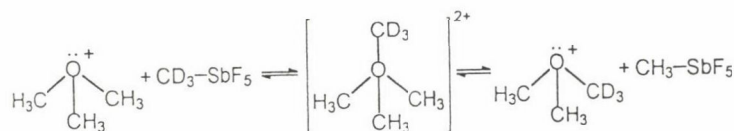
bázis	1. protonoaffinitás		2. protonoaffinitás		számított
	számított	talált	számított		
H ₂ O	168,1 (164,6)	166,5	-58,9 (-60,4)	0,0	0,0
MeOH	181,8	181,9	-34,6	-13,4	-22,5
Me ₂ O	189,3	192,1	9,5 ^a	-20,8	-67,8 ^a
Me ₃ O ⁺	29,1	-	-	-	-82,9

^a MP2/6-31G*//MP2/6-31G*



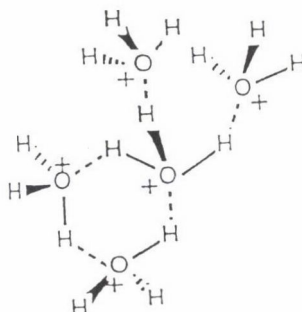
1. ábra. Szabad (a), mono- (b) és diprotonált (c) bázisok optimalizált szerkezetei (legstabilabb izomerek) (kötéshosszak Å-ben, kötésszögek fokban)

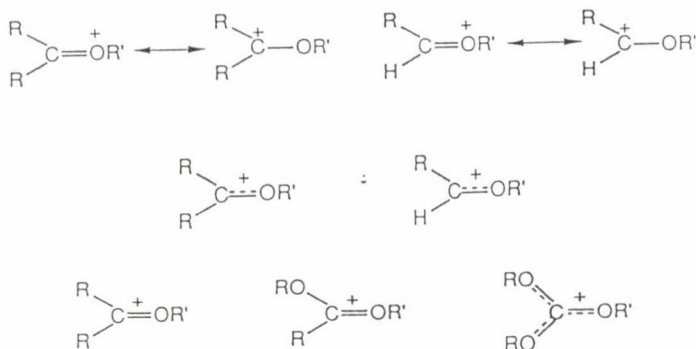
oxóniumdikation (1. ábra, **4d**), különösképpen stabilis minimummal rendelkezik. A közel-múltban ezt sikerült kísérletileg is bizonyítani [12]. A Meerwein-féle trimetil-oxóniumsót izotóppal jelzett metil-fluorid-antimon-pentafluorid komplexszel, amely brutálisan erős metilező agens, sikerült a metilcsoportot kicserélődésre bírni.



Azt, hogy a dikationt egyszer majd látni lehetne spektroszkópiás úton is, nem lehet most előre megmondani. Az NMR-spektroszkópia, amit olyan sokat használtunk ezen a területen, nagyon hasznos módszer, de vannak limitációi, nevezetesen, hogy ez lassú fizikai módszer. Ha az átmeneti termék rövid életű vagy egyensúlyi koncentrációja nagyon kicsi, még a Fourier-transzformáció sem segít. Dehát a kémiában nem csak egy fizikai módszert lehet alkalmazni, hanem sokat, és a jövő generációi még sok, ma még el nem érhető átmeneti terméket ki fognak tudni mutatni. Magasabban fekvő, energetikusabb közbenső termékek, amelyek sokkal alacsonyabb koncentrációban vannak jelen, más módszerekkel lesznek csak megfigyelhetők.

A modern kvantummechanikai számítások lényegében az idealizált gázfázisban lévő monomer molekulákra vonatkoznak. Ezzel szemben mi a kísérleti kémiát kondenzált fázisban hajtjuk végre, ahol az ilyen kétszeresen töltött közbenső termékekkel a helyzet előnyösebb, mégpedig azért, mert klaszter kölcsönhatások léphetnek föl. Jól ismert, hogy a hidróniumion vízzel klaszterokat ad. Például Kebarle tömegspektroszkópiás úton kimutatta azt, hogy gázfázisban akár 20 vízmolekulát tartalmazó aggregátumok is léteznek [13]. A kondenzált fázisban a kétszeresen protonált víz is kölcsönhatásba léphet egyszer protonált vízzel, és ennek eredményeként a fölös töltést sokkal nagyobb aggregátumra lehet kiterjeszteni. Ez a klaszterhatás lehet részben a magyarázata annak, hogy szupersavas kísérleti kémiát kondenzált fázisban miért lehet viszonylag jól végezni.

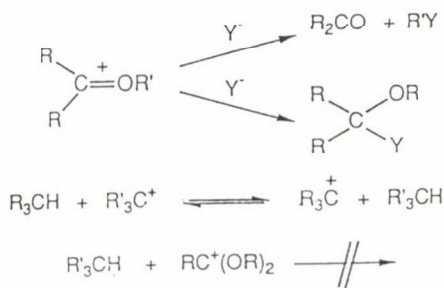




R' = H vagy alkil

Az eddigiekben tárgyalt trialkil-oxóniumionokról most áttérek a karboxóniumionokra, amelyeknek megintcsak Hans Meerwein volt a pionírja. Ha a karboxóniumionokban, ahogy ezeket Meerwein nevezte, minden R'O-csoport helyett R-csoport lenne, akkor trialkil-karbóniumionunk lenne. Ezek az alapvető alkilkationok, amelyeket az 1960-as években mi tudtunk először előállítani és kimutatni. Ha ezekben egy, két, vagy három alkoxicsoporthal helyettesítünk alkilcsoportokat, akkor nagyban megnöveljük az ionok stabilitását. Ennek oka az, hogy e helyettesítésekkel jó Winstein-féle szomszédcsoporthat viszünk be, amelyek delokalizálják a töltést. Tehát a karboxóniumionok sokkal stabilisabbak, mint a megfelelő karbokationok.

Gondoljanak azonban arra, hogy egy közbelső (átmeneti) termék stabilitása és a reaktivitása általában nem paralell, hanem ellentétes tulajdonság. Minél stabilisabbá teszünk egy közbelső terméket, annál kevésbé lesz reakcióképes. A Meerwein-féle karboxóniumionok jó elektrofil ágensek erős nukleofilekkel szemben. Általában az R'-csoportot át lehet vinni egy heteroatom nukleofilre, és ezáltal alkilezni lehet. Szénatomot azonban nem alkileznek, azaz mint C-elektrofilok nem eléggé reakcióképesek. Hogy lehet ezt a reakcióképességet megnövelni?



[illegible]

3. táblázat

Karbonilvegyületek, valamint mono- és diprotonált formáik teljes energiája
(Hartree egységekben) MP2/6-31G**/6-31G* szinten (nullapont vibrációs energiák
HP/6-31G**/6-31G* szinten kcal/mol-ban)

	karbonilvegyület		protonált forma		diprotonált forma	
HCHO	-114,16527	(18,3)	-114,44282	(27,5)	-114,40516	(33,7)
CH ₃ CHO	-153,34284	(37,5)	-153,64287	(46,2)	-153,64380	(51,5)
(CH ₃) ₂ CO	-192,52161	(56,4)	-192,83541	(64,7)	-192,86592	(69,8)

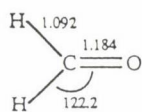
A formaldehiddel, az acetaldehiddel és az acetonnal elvégzett számítások eredményeként kapott energiákat (3. táblázat) és protonaffinitásokat (4. táblázat) összegezve tüntettük fel, ill. a 2. ábra a megfelelő struktúrákat mutatja [11]. Ahogy korábban, úgy itt is mindig a talált valóságos minimumokra, a diprotonált közbenső termékekre vonatkozó szerkezetek szerepelnek, azaz nem az átmeneti állapotok szerkezetei.

A következőkben áttérünk a karbokationoknak, specifikusan a halogénnel szubsztituált alkilkationoknak és maguknak az alkilkationoknak az aktiválására. Említettem már Önöknek azt, hogy a szupersavak az ismert legerősebb savak. Ezért bizonyos fokig meglepetésként tapasztaltuk [15], és nem csak az én csoportom, de két másik csoport is (Jean Sommer Strاسبourgban [16] és Denis Sunko Zágrábban [17]), hogy ezeknek a brutálisan erős savaknak – amelyek például alkánokat izomerizálnak és telített szénhidrogének legkülönbözőbb elektrofil reakcióit katalizálják – az aktivitását még nagyban meg lehet növelni, ha metilén-kloridot, kloroformot vagy szén-tetrakloridot adunk hozzá. Alapjában véve igen

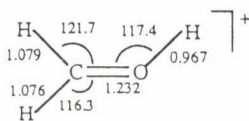
4. táblázat

Karbonilvegyületek protonaffinitásai (kcal/mol) és izodezmikus entalpiái (kcal/mol)
MP2/6-31G**/6-31G* szinten

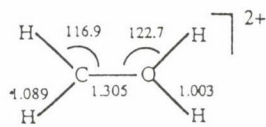
	1. protonaffinitás		2. protonaffinitás	számított	
	számított	talált		ΔH_1^{ISO}	ΔH_2^{ISO}
HCHO	167,4	171,7	-27,7	-0,0	-0,0
CH ₃ CHO	182,0	186,6	-2,6	-14,1	-24,2
(CH ₃) ₂ CO	191,0	196,7	15,8	-22,7	-42,8



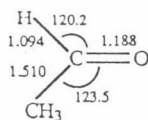
5a (C_{2v})



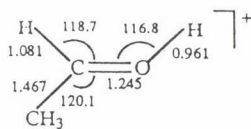
5b (C_s)



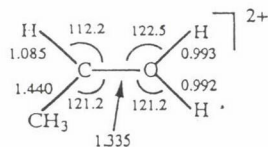
5c (C_{2v})



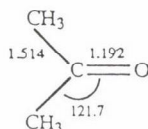
6a (C_s)



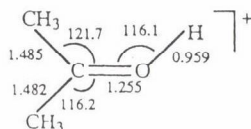
6b (C_s)



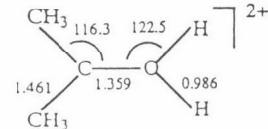
6c (C_s)



7a (C_{2v})



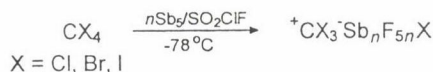
7b (C_s)



7c (C_{2v})

2. ábra. Szabad (a), mono- (b) és diprotonált (c) karbonilvegyületek optimalizált szerkezetei (legstabilabb izomerek) (kötéshosszak Å-ben, kötősszögek fokban)

meglepő az, hogy ezek a brutálisan erős savak pl. szén-tetraklorid hozzáadásával még aktívabbá válnak szénhidrogének átalakításában. Említett kollégáim azt javasolták, hogy a magyarázat viszonylag egyszerű. Miután én már korábban kimutattam, hogy halogénezett metánok szupersavban ionizálódni tudnak, a szén-tetraklorid pl. a triklór-metilkationnak, mint kezdeti karbokationnak rezervoárjául szolgál. Ha már egyszer megvan az első karbokation, a triklór-metilkation, ez hidridet fog az alkánból transzferálni, és így beindítja a szénhidrogén-átrendeződés egész láncreakcióját.



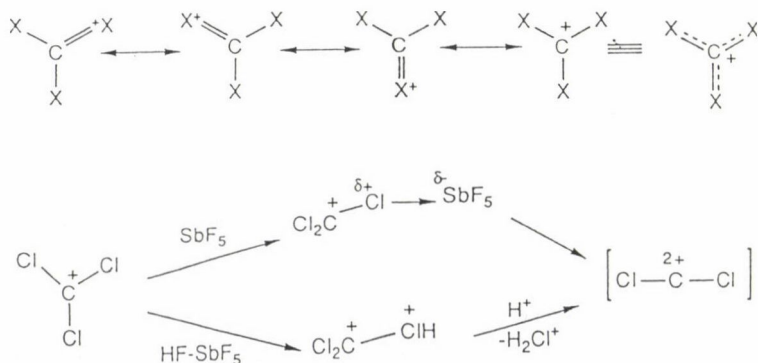
5. táblázat

Trihalo-metilkationok és a megfelelő trihalo-metánok ^{13}C NMR kémiai eltolódásai

trihalo-metilkation	$\delta^{13}\text{C}$	trihalo-metán	$\delta^{13}\text{C}$	$\Delta\delta^{13}\text{C}$
$^+\text{CCl}_3$	236,3	HCCl_3	77,7	158,6
$^+\text{CBr}_3$	207	HCBBr_3	+12,3	194,7
$^+\text{CI}_3$	95	HCI_3	-139,7	234,7

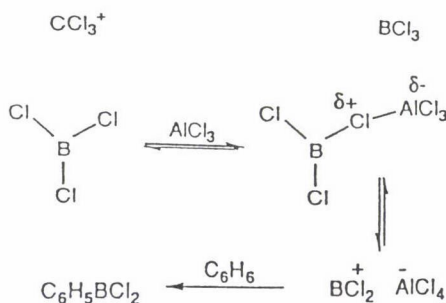
Kollégámmal, Surya Prakash professzor néhány évvel ezelőtt a háromszorosan halogénnal helyettesített metilkationoknak, a trihalo-metilkationoknak az egész sorozatát előállítottuk és vizsgáltuk ^{13}C NMR-spektroszkópiával [18]. Azt találtuk, hogy a karbokationos centrumok az NMR skálán nincsenek nagyon eltolva a kisebb mágneses terek felé (5. táblázat), amelynek az oka nyilvánvalóan az, hogy ezekben a trihalo-metilkationokban a halogénatomokon kötetlen elektronpárok vannak. Ezek a kötetlen elektronpárok nagyon erős elektrondonor tulajdonságúak, azaz a halogénatomok elektronokat küldenek vissza a karbokationos centrumba. Így erős rezonanciastabilizált rendszer jön létre, s ennek következtében a karbokationos centrum reaktivitása mérsékelt.

Ha ez a helyzet, akkor nehéz elképzelni azt, hogy a szén-tetraklorid a triklór-metilkationon keresztül aktiválni tudja a szupersavas rendszert. Valószínűbb, hogy ténylegesen az történik, hogy a triklór-metilkation főlős szupersavban, akár Brönsted- akár Lewis-szupersavban, a halogén kötetlen elektronpárokon keresztül még további kölcsönhatásba tud lépni [4]. Mint egyszerű modellt, a triklór-metilkation monoproteonálódását tudjuk megadni. A kölcsönhatás persze mind a három halogénatomon megtörténhet protoszolvatáció formájában. Újabb kutatásainkban azt találtuk, hogy nem csak az egyszeresen protonált dikation képvisel energiaminimumot, hanem a kétszer protonált trikation is. Ez azt jelenti, hogy a szomszédos



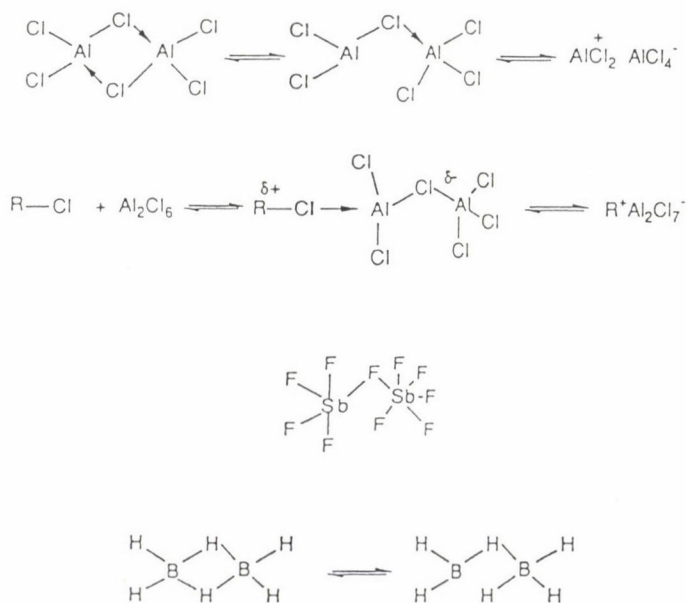
halogén participáció drasztikusan lecsökkenthető. Az előzőekben a karboxóniumionokkal kapcsolatban arról beszéltem, hogy protoszovalációval az oxigén participációját csökkentettük le, most hasonló módon lecsökkentjük a halogén visszahatását, és ezáltal ezek a gitonikus dikationos rendszerek tényleg rendkívül reakcióképes karbokationos rendszerekké válnak.

Ha az ember tudja, hogy mit keres, akkor sok minden érdekeset tud találni az irodalomban. Karbokationoknak majdnem mindig meg lehet találni a bóranalógiáját. Ma már jól ismert, hogy a 3 vegyértékű elektronhiányos szén és a 3 vegyértékű bór kémiaja közt nagyon közeli kapcsolat van. Amint tudjuk, a bór-triklorid savasságát nagy mértékben befolyásolja a kötetlen elektronpárokról a bórcentrumba való visszahatás. Earl Muetterties 1959-ben egy munkájában leírta, hogy a fenil-bór-diklorid előállításának legjobb módszere a Friedel-Crafts reakció [19]. Ha bór-trikloridot feloldunk benzolban, akkor nincs reakció, azonban alumínium-triklorid hozzáadására hidrogén-klorid fejlődése mellett a bór-triklorid könnyen reagál. A bór-triklorid maga gyöngye bór elektrofil, de ha alumínium-kloridot adunk hozzá, akkor az történik, amit már az előbb is említettem, hogy a bór-trikloridban – dacára annak, hogy ez egy Lewis-sav (töltés nélkül) – a klór kötetlen elektronpárjai koordinálódni tudnak az alumínium-triklorid savval. Az így képződött, az alumínium-klorid által komplexált bór-triklorid most már nagyon megerősödött bór elektrofil, ami nagyon könnyen reagál benzollal [4]. Időhiány miatt nem tudok arra kitérni, hogy fennállhat a diklór-bórkationnal egy ionizációs egyensúly, amely érdekes új kémiához vezet. A HBCl_2^+ szénanalógja a CCl_2^{2+} , amelynek jelenleg vizsgálat alatt álló kémiaja szintén érdekes új eredményeket mutat.



A Friedel-Crafts-reakciót 1877-ben fedezte fel Charles Friedel francia professzor a párizsi Sorbonne Egyetemen és amerikai munkatársa James M. Crafts. Crafts, ahogy ma mondanánk, posztdoktoráns volt és bizonyára nagyon jól érezhette magát és a kémia is érdekelhette, mert 18 évig maradt Párizsban (amit ma nem lenne olyan könnyű anyagilag meg-

tenni). Molekulasúly-meghatározásaik eredményeként már akkor tudták, hogy az alumínium-triklorid dimer. Amióta a Friedel-Crafts reakciókat tanulmányozták – e témáról az 1970-es években könyvet is írtam [20] – mindig azt tételezték fel, hogy a dimer forma egyensúlyban van a monomerrel. A kétszeresen klórral átkötött alumínium-klorid dimerben mindkét alumínium koordinatíven telített, így tehát nem Lewis-sav. Ha egy egyensúly áll fenn – akár milyen limitált is – a monomerrel, akkor a monomer alumínium-klorid Lewis-sav a tulajdonképpeni katalizátor. Most azt szeretném javasolni, hogy ez talán nem is szükséges, mert ha az Al_2Cl_6 dimerben a klórhidaknak csak egyikét is bontjuk fel, akkor az egyszerűen klórral áthidalt dimerben ugyanaz a helyzet áll fenn, mint előbb mutattam a bór-triklorid alumínium-kloriddal való aktiválásánál [4]. Az elektronhiányos alumíniumcentrum nagyon reakcióképes, mert a klór visszahatását a másik alumínium-kloriddal való koordinálódás lecsökkenti, és így egy aktivált dimer Lewis-sav áll elő. Ezzel majdnem minden Friedel-Crafts-kémiát meg lehet magyarázni. Ugyanígy az én általam bevezetett antimon-pentafluoridos rendszerekben hasonló helyzet áll fenn. Még a hidrobórlásban is – amit nem akarok részletesebben tárgyalni – hasonló javasolható, hogy nem kell itt sem egy egyensúlyt a monomerrel föltételezni. Elektron donor oldószerben, például éterben, persze a monomer van jelen, de koordinálva. Ha dimer B_2H_6 -ban csak az egyik hidat bontjuk fel, egy egyszerűen hidrogénnel áthidalt dimert képezünk, amely aztán nagyon reakcióképes bór elektrofilként viselkedik [4].

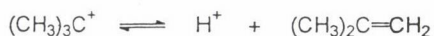


Mint kutatók, mindig azt hisszük, hogy saját területünkön előrehaladtak vagyunk. Amikor mi az 1960-as és 1970-es években először tudtunk alkilkationokat előállítani és vizsgálni, azt hittem, hogy ez bizony eléggé előrehaladt eredmény volt. A Svéd Tudományos Akadémia tavalay maga is osztotta ezt a véleményt a Nobel-díj odaítélésével karbocationos kutatásaimért. De hát legyünk tisztában valamivel.

A tudomány mindig az idő függvénye, s amiről mi ma azt hiszünk, hogy nagyon előrehaladt, azt a jövőben nagyon valószínűen – és ez a jövő nemcsak generációkat, de csak éveket is jelenthet – már elavultnak fogják tartani. Ezért jólesik, hogy az ember néha még maga életében tudja megjavítani kicsit a saját kémiáját. Erre utal a közelmúltban talált néhány érdekes eredményünk.

Hogy egy alkilkationt, mint a tercier-butil-kationt, mint stabilis, hosszú életű vegyületet elő tudjunk állítani, annak az alapja az, hogy az általam talált szupersavas rendszerekben nincs jelen deprotonálási egyensúly.

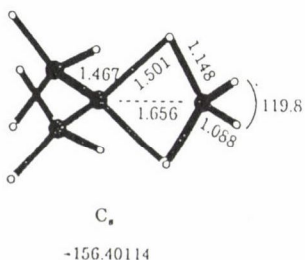
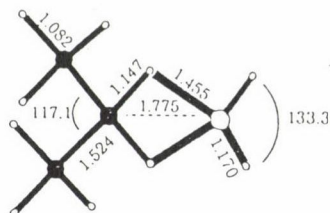
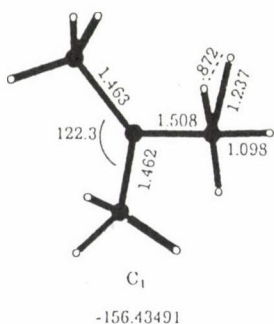
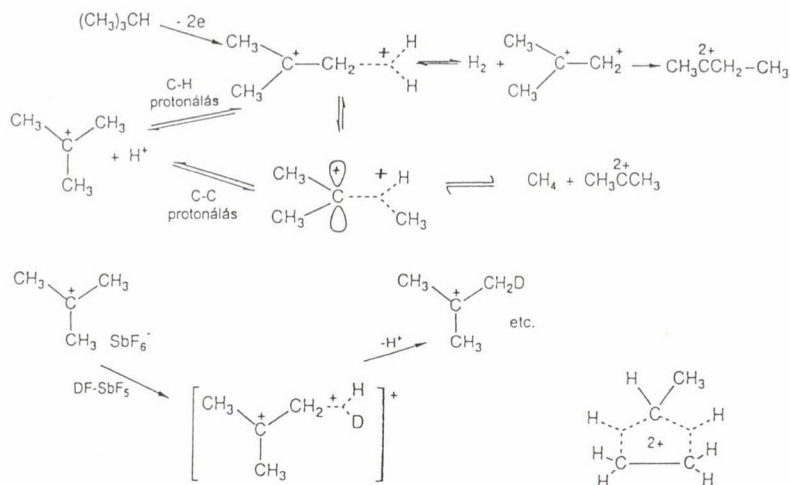
Évtizedekig próbáltak alkilkationokat találni, és a nehézség mindig az volt, hogy bármilyen vizsgált rendszerben mindig egyensúly állt be. Az egyensúlyban izobutilént van jelen, ami reakcióképes nukleofil (bázis), és mivel egyidejűleg alkilkation (azaz egy erős sav) is van jelen, a sav és bázis megakadályozhatatlanul reagálnak.



Ha egy stabilis tercier-butilkationt tudunk megfigyelni, akkor tudjuk, hogy nem lehet egyidejűleg izobutilén a rendszerben. A közelmúltban azt találtuk, hogy ha a könnyű tercier-butil-kationt tartalmazó oldathoz deuterált (nehéz) savat adunk és tovább növeljük a savaságot antimon-pentafluorid hozzáadásával, akkor a metilcsoportokban hidrogén-deutérium kicserélődés észlelhető [21].

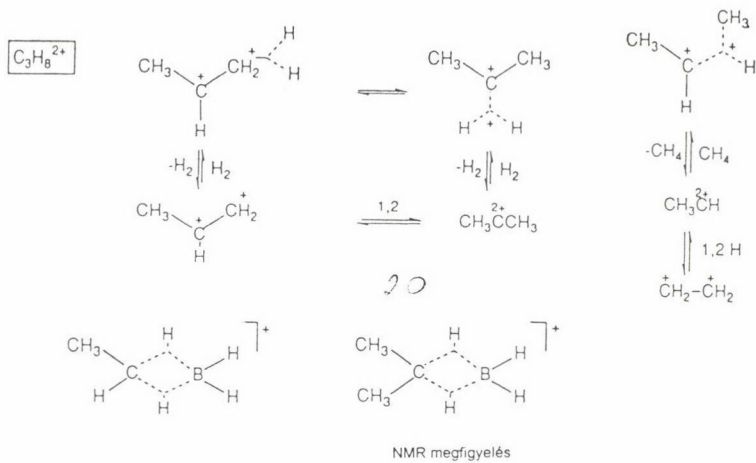
Mivel izobutilén, amely deuterálódhatna, nincs jelen a rendszerben, magyarázat csak az lehet, hogy egy további protonálás (deuterálás) következik be a *terc*-butil-kationon annak eredményeként, hogy a σ C–H kötések a szupersavval szemben még elektronátadásra, elektrondonálásra képesek. A létrejött proto-*terc*-butil-dikationra számításainkban is energiaminimumot találtunk, és minimumszerkezetét számításokkal is vizsgáltuk (3. ábra).

Proto-terc-butil-dikation

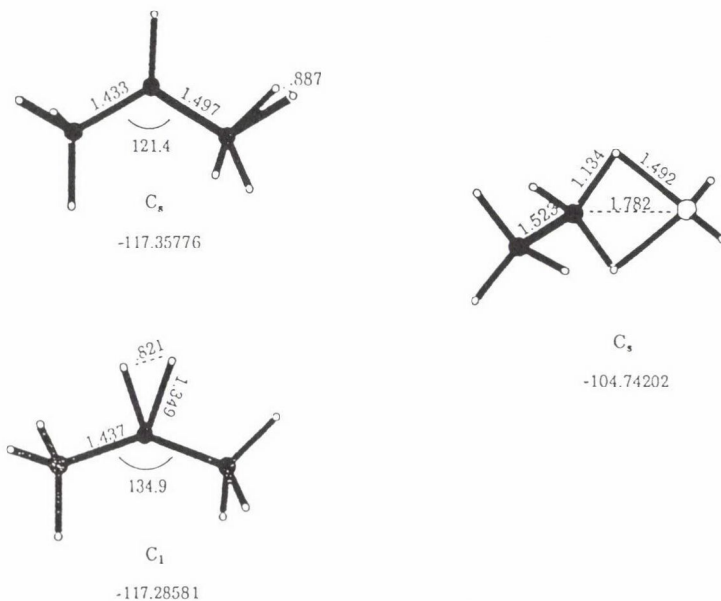


3. ábra. $\text{C}_4\text{H}_{10}^{2+}$ és $\text{C}_3\text{B}_1\text{H}_{10}^+$ HF/6-31G**//HF/6-31G* szinten optimalizált szerkezete (kötéshosszak Å-ben, kötésszögek fokban, energiák Hartree-ban)

Proto-izopropil-dikation



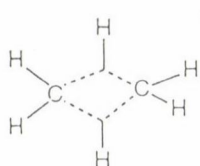
Ugyanez a helyzet a proto-izopropil-dikationnal is (4. ábra) [22]. Ezeket a kétszeresen töltött proto-alkil-dikationokat (alkándikationokat) NMR-rel és hasonló lassú módszerekkel eddig nem lehetett közvetlenül megfigyelni. Ugyanakkor az egyszeres pozitív töltésű izopropil-kation-borán dimert, amely modellje egy proto-alkil-dikationnak, elő tudtuk állítani, és annyira stabilis, hogy NMR-rel is látható.



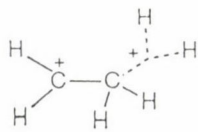
4. ábra. $C_3H_8^{2+}$ és $C_2B_1H_8^+$ HF/6-31G*//HF/6-31G* szinten optimalizált szerkezete (kötéshosszak Å-ben, kötésszögek fokban, energiák Hartree-ban)

Hasonló a helyzet az etilkation protonált formájával, a proto-etil-dikationnal (etándikationnal) is. Ez azért is volt érdekes, mert az úgynevezett nemklasszikus karbokation vitában mindig javasolták, hogy a diborán tulajdonképpen a nemklasszikus karbokationnak a modellje. Engem ez mindig zavart, mert a diborán szénanalógja, ha meggondoljuk, a metilkation dimer kell, hogy legyen, hiszen a két bört két három vegyértékű szénnel helyettesítjük. Elhunyt barátommal és kollégámmal Massimo Simonettával és Koop Lammertsával néhány évvel ezelőtt számítottuk az etándikationt, és tényleg jó minimumot találtunk rá (5. ábra) [23]. Két évvel később ezt Svájcban tömegspektrometriásan kísérletileg is megtalálták [24]. John Pople és Paul Schleyer aztán számításokkal egy második minimumot is talált, ami egy karbénium-karbóniumion típusú dimer, amelynek a kémiájáról sok érdekesség ismert [25].

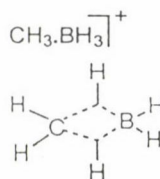
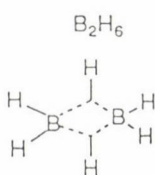
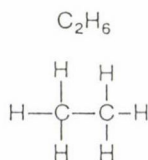
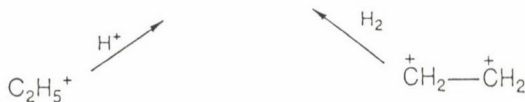
Proto-etil-dikation vagy CH_3^+ dimer

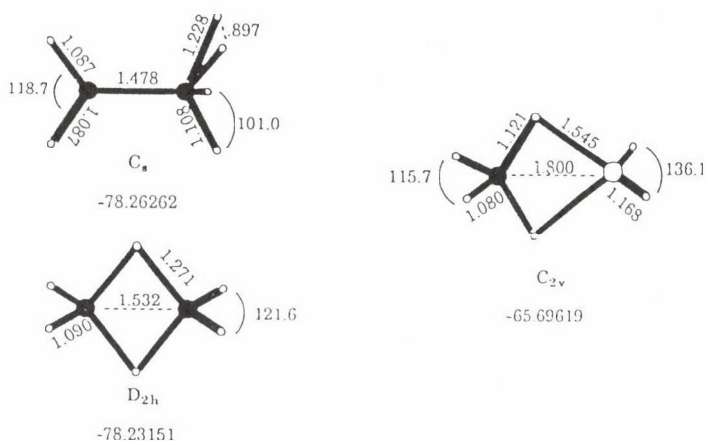


Lammertsma, Olah, Simonetta



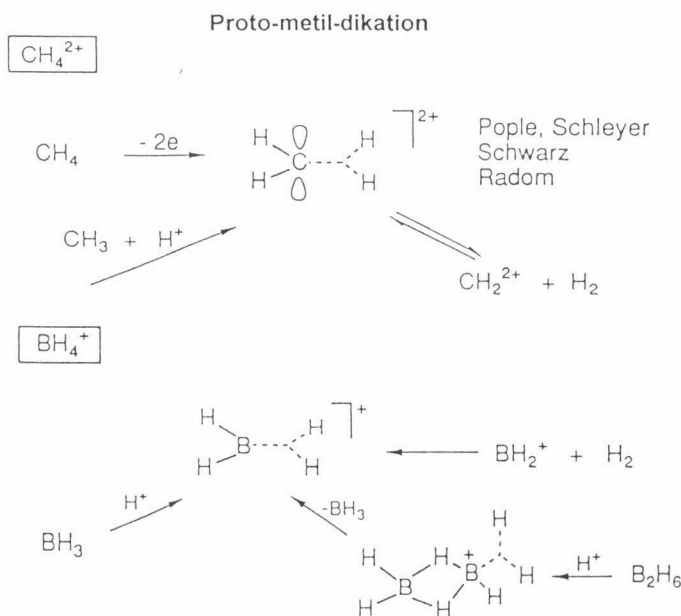
Pople, Schleyer

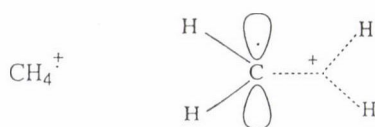




5. ábra. $C_2H_6^{2+}$ és $C_1B_1H_6^+$ HF/6-31G*//HF/6-31G* szinten optimalizált szerkezete (kötéshosszak Å-ben, kötésszögek fokban, energiák Hartree-ban)

Elvben ugyanígy el lehet jutni a proto-metil-dikationhoz (metándikationhoz). Ezt vagy úgy lehet elképzelni, hogy a metánból elveszünk két elektront, vagy a metilkationt protonáljuk. A CH_4^{2+} planáris, egy kételektronos, háromcentrumos kötéssel és a szénatomon egy perpendikuláris üres p-pályával. Három csoport is végzett erre vonatkozóan számításokat (Pople és Schleyer [26], H. Schwarz Berlinben [27] és L. Radom Ausztráliában [28]). Mi a bóranalógot experimentálisan is vizsgáltuk.





A hasonló CH₄⁺ gyökion a tömegspektrometriában látható molekulaionok prototípusa. Ezt azért is említtem, mert egyike volt az első számításunknak, amit Gilles Klopman barátommal több mint 20 évvel ezelőtt még az egyszerű CNDO módszerrel végeztünk [29]. Ezt mi szintén sikalkatú, planáris ionnak találtuk, amelyben két kételektronos, kétcentrumos kötés, és egy kételektronos, háromcentrumos kötés van jelen, valamint egy perpendikuláris p-pálya egy elektronnal. Maga a planáris metán energetikailag túlzottan energiagazdag, több mint 100 kilokalóriával van a tetraéderes metán energiája fölött. Ha egy elektront veszünk ki a metánból (CH₄⁺), akkor javul a helyzet, s ahogy mutattam, ha két elektront veszünk ki (CH₄²⁺), akkor még kedvezőbb a helyzet.



Olah

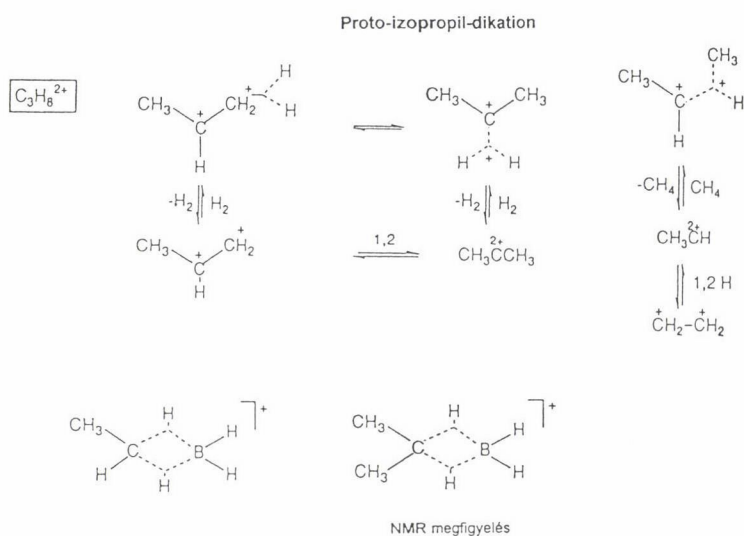


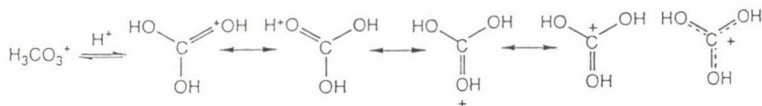
Brouwer

A következőkben még néhány további más példát szeretnék röviden megbeszélni acilípusú kationok protolitikus aktiválásáról. A CH₃CO⁺ acetilion lineáris szerkezetű ion. Ezt az iont mi izoláltuk, röntgen-struktúrákat is meghatároztunk, és spektroszkópiával (IR, NMR stb.) is alaposan vizsgáltuk [30]. Amikor elkezdtük vizsgálni a telített szénhidrogének elektrofil reagensekkel lejátszódó reakcióinak lehetőségét, akkor az acetilionnal mi nem tudtunk reakciót találni [31]. Például acetyl-hexafluor-antimonát (CH₃CO⁺SbF₆⁻) nem reagált izobutánnal. De egy szép nap megjelent egy közlemény a Shell laboratóriumból Amsterdam-ból, ahol az ottani kollégák leírták ezt a reakciót, amit ők könnyen végre tudtak hajtani [32].

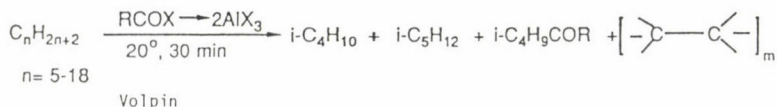
Nem értettem egy ideig, miért van az, hogy ez a reakció végbemegy Hollandiában, de nem megy az USA-ban. Aztán megtaláltuk a választ, és ez az volt, hogy tulajdonképpen mind a kettőnknek igaza volt. A holland kollégák nem izolálták az acetilont, hanem – miután én egy előző közleményben már leírtam, hogy az ecetsav szupersavas oldatban ionizálódik – fölös szupersavban reagáltattak izobutánt ecetsavval. A reakciót azonban úgy írták le, hogy az acetilkation reagál izobutánnal. Amint kiderült, ami ténylegesen reagál, az nem a lineáris acetilkation, ami tulajdonképpen egy nem nagyon reakcióképes karboxónium-ion (6. ábra, a). A fölös szupersavban viszont protonált acetilkation, vagyis a $\text{CH}_3\text{C}=\text{OH}^{2+}$ proto-acetil gitonikus dikation van jelen, ami egy nagyon reakcióképes karbokation [4]. Ha mi az izolált acetilsóinkat föloldottuk fölös szupersavban, ugyanazt az eredményt kaptuk.

Az acetilkation lineáris karboxóniumion erős oxigén mellékcsoportthatással. A protonálás azonban megszünteti ezt az oxigén mellékcsoportthatást, ezáltal az ion meghajlik és egy nagyon reakcióképes háromértékű karbokationos centrum alakul ki.

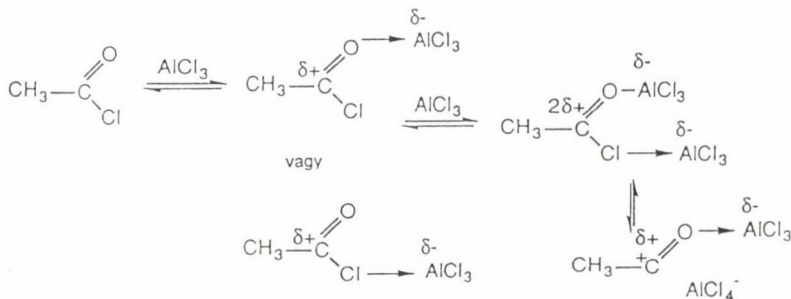




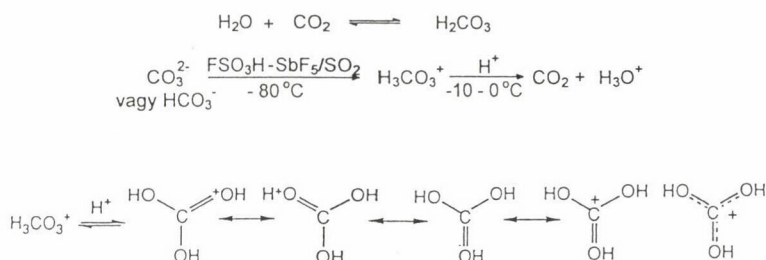
Néhány évvel ezelőtt Volpin és kutatócsoportja Moszkvában leírták, hogy ha acetilidot főlös alumínium-kloriddal hoznak össze, egy nagyon reakcióképes rendszer jön létre, ami például telített szénhidrogének reakcióit szobahőmérsékleten is könnyen hozza létre [33]. Ezért a $\text{CH}_3\text{COX} \cdot 2 \text{AlX}_3$ rendszereket aprotikus szupersavnak nevezték.



Kooperációs közös munkával be tudtuk bizonyítani, hogy ebben az esetben sem a lineáris acetilkation, hanem a fölös alumínium-kloriddal koordinált acetilkation, azaz egy szuper-elektrofil acetilkation a tulajdonképpeni reagens [4, 12].

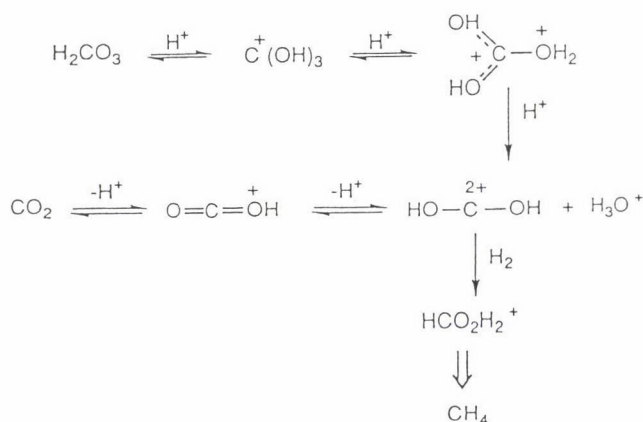


Egy másik rendszert illetően évekkal ezelőtt közöltem a protonált szénsav vizsgálatát [34]. Ez a vizsgálat nekem nagy örömet adott, mert visszavitt gyerekkoromba. Sok gyerek végez olyan “kísérletet”, hogy ecetbe nátrium-karbonátot (vagy bikarbonátot) ejt és figyeli a buborékok képződését, mert szén-dioxid fejlődik. Amikor azonban az én szupersavas mági-
kus savamba tettünk karbonátot vagy bikarbonátot, akkor azt találtuk, hogy nem képződtek



buborékok. Tudományosabb vizsgálatban ^{13}C jelöléssel vizsgálva kiderült, hogy ez azért van, mert ameddig a szén-dioxid és a vízzel mindig csak egyensúlyban lévő szén-sav nem stabilis, de a protonált szén-sav szupersavas oldatban nagyon stabilis vegyület. A protonált szén-sav nagymértékben rezonanciastabilizált rendszer, hiszen a guanidiniumionnak trioxa-analógja [4, 12].

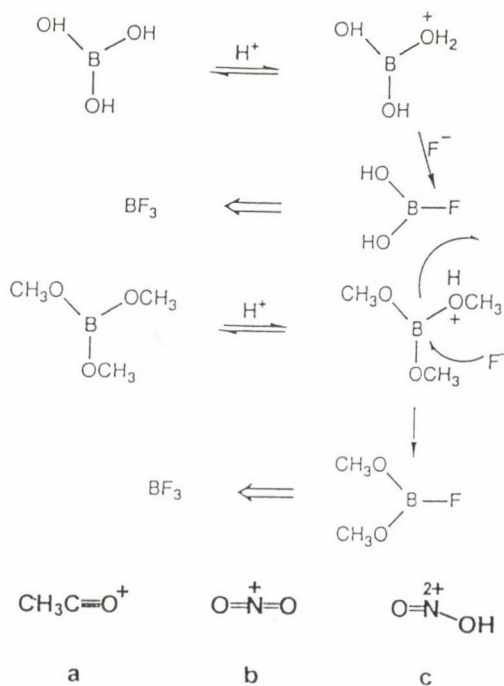
A közelmúltban visszatérve erre a rendszerre azt találtuk, hogy még erősebb szupersavakban a szén-sav nemcsak a monoionná protonálódik, hanem beáll egy második egyensúly is, azaz diprotonálás is bekövetkezik [35]. Két hidroxilcsoport elegendő arra, hogy egy töltést delokalizáljon. A még megmaradó harmadik hidroxilcsoport jó elektrondonor és további protonálódásban vehet részt. A kétszeresen protonált szén-sav hasadása kétszeresen protonált majd protonált szén-dioxidhoz vezet, amely érdekes karboxiláló készséget mutat.





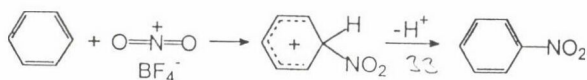
Korábban már mondtam, hogy a karbokationoknak mindig vannak bóranalógjai, és ez itt is fõnnáll. A protonált szénsav bóranalógja a bórsav, a kétszer protonált szénsavnak az analógja pedig a protonált bórsav.

Ez tulajdonképpen a kémiában már hosszú ideje ott volt, de eddig nem jöttek rá létezésére. A legegyszerûbb módja a bór-trifluorid elõállításának az, hogy bórsavat hidrogén-fluriddal vagy fluor-szulfonsavval reagáltatunk. Ezt én már onnan tudtam, mert a háború utáni nehéz helyzetben a Mûegyetem balkonján így csináltam a bór-tifluoridot. Nem tudtam akkor, hogy hogyan megy a reakció, de praktikusán jól ment. A bórsav egy nagyon gyõnge bór elektrofil, mert a három szomszédos oxigénatom kõtetlen elektronpárjai erõsen feltöltik a bór elektronhiányát. Ezért maga nem reagál fluoridionnal. Savas oldatban azonban a hidroxilcsoportok protoszolvatálódnak vagy protonálódnak és az így aktivált bórsav könnyen reagál fluoridionnal.

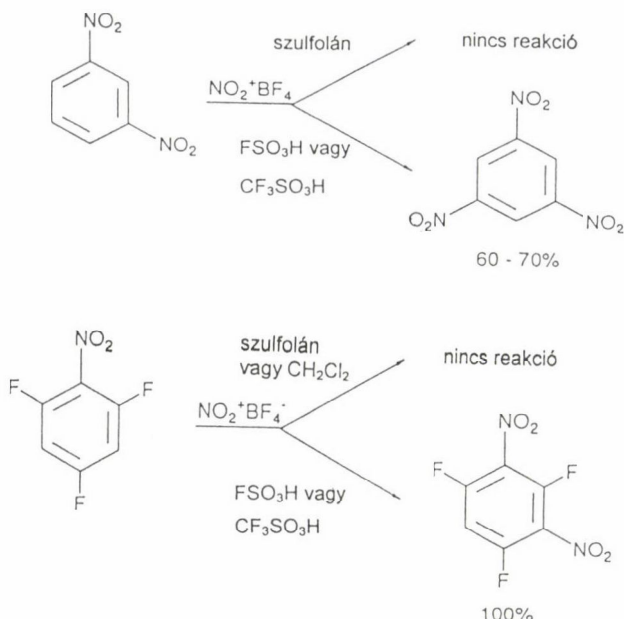


6. ábra. A lineáris acetilkation (a) és nitróniumion (b) és a hajlott proto-nitrónium-dikation (c).

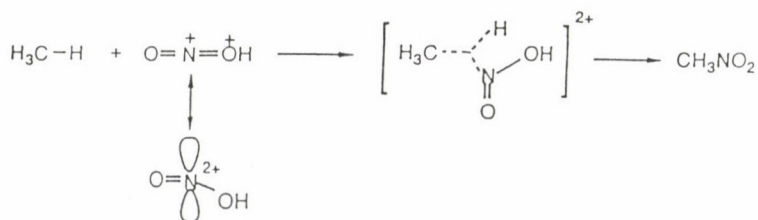
Még egy rendszert szeretnék végül megemlíteni, s ez a rendszer a savas nitrálás rendszere. Említettem már, hogy az acetilkation viszonylag gyöngé elektrofil, de aromásokkal mégis jól reagál. Ennek oka az, hogy ha egy acetilionhoz benzol közeledik, akkor a pozitív töltés közel hozza az aromás vegyülethez, amely mint jó π -nukleofil segít eltolni az elektronpárt a C–O kötésről az oxigénre. Eközben az acetilion hajlik, egy p-orbitál keletkezik a karbonil szénatomon, amely megkötődik az aromás gyűrűvel, és az aréniumionon keresztül végbemegy a reakció. Hasonló helyzet áll fenn a savas nitrálásnál. Ingold és kutatócsoportja Hantzsch előzetes kutatásai alapján a '40-es évek végén kimutatta, hogy a savas nitrálásban az NO_2^+ nitróniumion a reakcióképes elektrofil [36]. Én még annak idején Budapesten az 50-es évek elején tudtam a nagyon stabilis nitrónium-tetrafluoroborátot előállítani, ami hosszú évek óta kereskedelmi forgalomban is kapható és általános nitráló ágenssé vált [36]. Mindig zavart engem azonban az, hogy miért olyan jó elektrofil nitráló ágens a nitróniumion? A nitróniumion lineáris (6. ábra, b), izoelektronos a szén-dioxiddal, a nitrogénen nincs üres p-orbitál és nincs könnyen hozzáférhető üres molekuláris orbitál. Tehát az oka, ami miatt nitrálni képes az kell hogy legyen – hasonlóképpen, mint az acetilion – ha a töltés közel hozza a benzolhoz, az mint hatásos π nukleofil segít egy elektronpárt az N–O kötésről az oxigénre eltolni. Ezáltal a nitróniumion meghajlik, kialakul egy kötő orbitál a nitrogénen, amely az aromás gyűrűvel kötődni tud és az aréniumionon keresztül végbemegy a reakció [4].

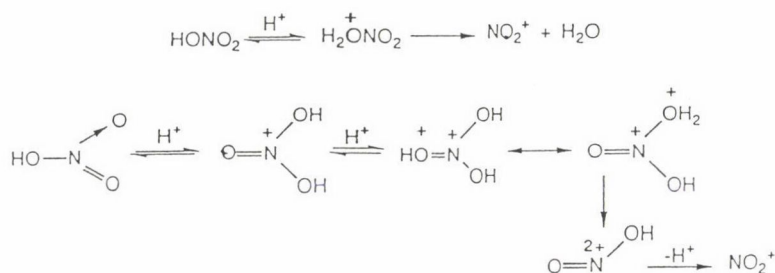


Az elmúlt években visszatérve erre a területre kísérletileg bizonyítottuk, hogy a savas nitrálásnál ténylegesen ez történik. Nitróniumsók könnyen reagálnak benzollal és nitrobenzollal, és majdnem minden aromás vegyülettel. Ha azonban lecsökkentjük az aromás vegyület donor tulajdonságát, elérünk egy határt, ahol már az aromás nem eléggé bázikus. Míg nitro-benzol tovább nitrálódik 1,3-dinitro-benzollá, az már nem reagál tovább nitróniumsókkal aprotikus oldószerben, mint szulfolánban vagy nitro-metánban. De ha szupersavat adunk hozzá a rendszerhez, akkor viszonylag jó kitermeléssel tudunk trinitrálni is, és egy egész sorozatát a nagyon dezaktivált aromásoknak tudtuk majdnem kvantitatívan nitrálni [37, 38]. Szupersavas oldatban alkánok és a metán maga nitrálható [31].

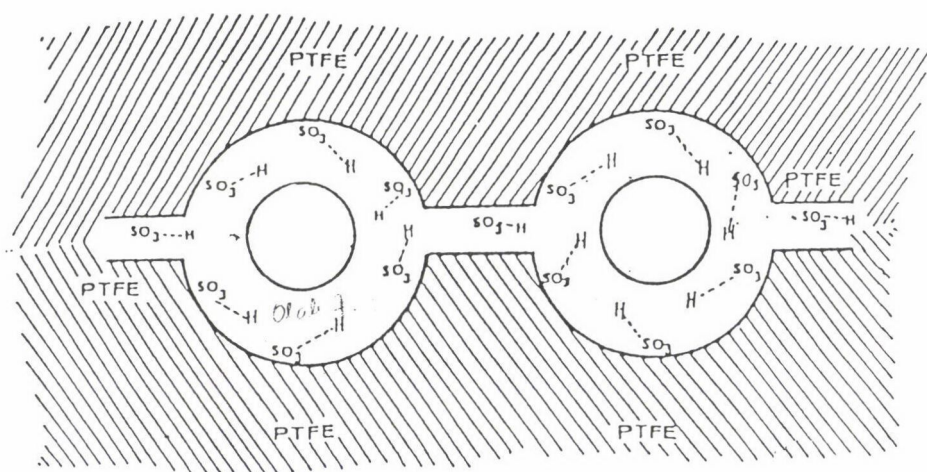


Miért történik a nitróniumion aktiválása? Erre az a válasz, hogy nem a nitróniumion maga a reakcióképes elektrofil ezekben a szupersavas rendszerekben. A lineáris nitróniumionban a kötetlen oxigén elektronpárok még protonálódhatnak, és az így nyert proto-nitrónium-dikation (6. ábra, c) a tulajdonképpen nitráló ágens. Ez igen reakcióképes szuper-elektrofil, hiszen meghajlott és van egy üres p-orbitálja. Ez történik a salétromsav szupersavas oldatban való ionizációjánál is. Mi ezt kísérleti nitrálási eredményeink és számításaink alapján javasoltuk [39], aztán két éve Helmuth Schwarz Berlinben spektrometriásan is megtalálta az NO_2H^{2+} dikationt [40]. A közelmúltban ^{15}N és ^{17}O NMR-vizsgálatokkal továbbá azt is ki tudtuk mutatni, hogy a savas közeg erőssége befolyásolja a kémiai eltolódásokat, és ezzel a protoszolvatáció hatását bizonyítottuk [12].



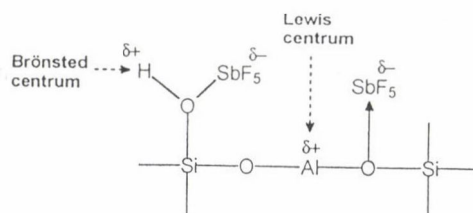


Előadásomban csak folyékony szupersavas aktiválásról beszéltem Önöknek, de savak nemcsak folyadékok lehetnek, hanem szilárd anyagok is. Sok nagy savasságú szilárd rendszer létezik, amelyek egyike a DuPont által kifejlesztett iongyanta savas formája, amit Nafion-H néven ismerünk. Ezt mi és mások sokat használják ma már savas katalizátornak. Tudjuk, hogy benne a savas csoportok klaszter üregekben foglalnak helyet (7. ábra), és itt megint javasolhatom, hogy lehetséges elektrofil reagensek további savas csoportokkal való kölcsönhatása [4].



7. ábra. A Nafion-H klaszter üregei a szulfonsavcsoportokkal

Hasonlóképpen egyes zeolitokban is, mint pl. a Mobil-ZSM5 zeolitban, a Brönsted- és Lewis-savas centrumok nincsenek távol egymástól, és így lehetséges részvételükkel elektrofilek további aktiválódása [4].



Befejezésül, protolitikus vagy általában elektrofil kölcsönhatás eredményeként az alap-elektrofil reaktivitását nagyon meg lehet növelni. Ezt, javaslatom alapján, szuperelektrofilikus hatásnak nevezzük [4], és azt hiszem, hogy ennek általános jelentősége lehet a kémiában. A 8. ábrán az eddig megismert szuperelektrofil rendszerek összefoglalása található. A **szuperelektrofilok** olyan, kétszeresen elektronhiányos (gyakran kétszeresen pozitív töltésű) rendszerek, amelyek elektrofilok Brønsted- vagy Lewis-savakkal történő további koordinálódása révén, protolitikus (elektrofil) aktiválódás eredményeként jönnek létre, és amelyeknek a reaktivitása nagymértékben felülmúlja az alapelektrofilok aprotikus vagy savas közegben észlelt reaktivitását [4].

Alapelektrofil	Szuperelektrofil	Alapelektrofil	Szuperelektrofil
$\begin{array}{c} \oplus \\ \\ R-O-R \\ \\ R \end{array}$	$\begin{array}{c} R \\ \\ R-O-R \\ \\ R \end{array}^{2\oplus}$	R_2X^{\oplus}	$R_3X^{2\oplus}$
$\begin{array}{c} R \\ \\ R-C=O^{\oplus} \end{array}$	$\begin{array}{c} R \\ \\ R-C-O^{\oplus} \\ \\ R \end{array}$	CX_3^{\oplus}	$X_2C^{\oplus}XR^{\oplus}$
$RC=O^{\oplus}$	$RC=O^{\oplus}R^{\oplus}$	$R_2C^{\oplus}-NO_2$	$R_2C^{\oplus}-NO_2H^{\oplus}$
$\begin{array}{c} OR \\ \\ R-C^{\oplus} \\ \\ OR \end{array}$	$\begin{array}{c} OR \\ \\ R-C^{\oplus} \\ \\ OR_2 \end{array}$	$R_2C^{\oplus}-CN$	$R_2C^{\oplus}-CNH^{\oplus}$
HCO^{\oplus}	$HC=O^{\oplus}H^{\oplus}$	$RC=NH^{\oplus}$	$RC-NH_3^{2\oplus}$
$\begin{array}{c} HO \\ \\ HO-C^{\oplus} \\ \\ OH \end{array}$	$\begin{array}{c} HO \\ \\ HO-C^{\oplus} \\ \\ OH_2 \end{array}$	$C(NH_2)_3^{\oplus}$	$(H_2N)_2C^{\oplus}-NH_3^{\oplus}$
		$R_2C^{\oplus}=NH_2$	$R_2C^{\oplus}-NH_3^{\oplus}$
		$H_2N-N_2^{\oplus}$	$H_2N-N_2H^{2\oplus}$
		NO_2^{\oplus}	$NO_2H^{2\oplus}$

R= H vagy alkil vagy Lewis-sav

X= Cl, Br, I R= H vagy alkil

8. ábra. Alapelektrofilok és a belőlük származtatható szuperelektrofilok legfontosabb képviselői

Az eddig vizsgált rendszerek szerves vagy szervetlen kémiai rendszerek voltak. De hasonló jelenségek a biológiai rendszerekben is elképzelhetők. Enzimatis rendszerekben az enzim centrumnál nagyon lehetséges, hogy nem csak egyszeres, úgynevezett monodentát, hanem kétszeres vagy polidentát kölcsönhatások révén történhet aktiválás. Így az elektrofil szolvatáció koncepciója még tágabb jelentőségű lehet.

Kutatásaimban, amelyekről Önöknek beszámoltam, az elméleti munkákat barátaimmal, John Popleval, Paul Schleyerrel és Massimo Simonettával kezdtek, aztán magunk fejlesztettük tovább. Kollégám és jó barátom Surya Prakash professzor hosszú évek óta kutatócsoportunknak ténylegesen a lelke. A kutatásokban lényeges szerepet játszott Dr. R. Aniszfeld, doktoránsként vettek részt a jelenlegi kutatásokban A. Burrichter, N. Hartz, G. Rasul, Q. Wang és A. Wu. A támogatást adó intézmények a National Institutes of Health, a National Science Foundation és az Office of Naval Research voltak.

Irodalom

1. Olah, G.A., De Member, J.R., Mo, Y.K., Svoboda, J.J., Schilling, P., Olah, J.A.: J. Am. Chem. Soc., 96, 884 (1974).
2. Laali, K., Chen, H.Y., Gerzina, R.J.: J. Org. Chem., 52, 4126 (1987).
3. Olah, G.A., Burrichter, A.: J. Org. Chem., to be published.
4. Olah, G.A.: Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 32, 767 (1993).
5. Kaspi, J., Montgomery, D.D., Olah, G.A.: J. Org. Chem., 43, 3147 (1978).
6. Olah, G.A., Wu, A.-H.: Synlett, 599 (1990).
7. Pearson, D.E.: J. Chem. Soc., Chem. Commun., 397 (1974).
8. Bagno, A., Bukala, J., Olah, G.A.: J. Org. Chem., 55, 4284 (1990).
9. a) Gold, V., Grant, J.L., Morris, K.P.: J. Chem. Soc., Chem. Commun., 397 (1976).
b) Gold, V., Laali, K., Morris, K.P., Zdunek, L.Z.: J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 859 (1985).
10. Olah, G.A., Prakash, G.K.S., Barzaghi, M., Lammertsma, K., Schleyer, P. von R., Pople, J.A.: J. Am. Chem. Soc., 108, 1032 (1986).
11. Hartz, N., Rasul, G., Olah, G.A.: J. Am. Chem. Soc., 115, 1277 (1993).
12. Olah, G.A.: to be published.
13. a) Kebarle, P., Haynes, R.N., Collins, J.G.: J. Am. Chem. Soc., 89, 5753 (1967).
b) Kebarle, P., Hogg, A.M.: J. Chem. Phys., 42, 798 (1965).
14. Brouwer, D.M., Kiffen, A.A.: Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 92, 809 (1973).
15. a) Olah, G.A., Wu, A., Farooq, O.: J. Org. Chem., 54, 1463 (1989).
b) Olah, G.A., Farooq, O., Wang, Q., Wu, A.-H.: J. Org. Chem., 55, 1224 (1990).
16. a) Delavarenne, S., Simon, M., Fauconet, M., Sommer, J.: J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1049 (1989).
b) Culman, J.-C., Simon, M., Sommer, J.: J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1098 (1990).
17. Vancik, H., Percac, K., Sunko, D.E.: J. Am. Chem. Soc., 112, 7418 (1990).
18. Olah, G.A., Heiliger, L., Prakash, G.K.S.: J. Am. Chem. Soc., 111, 8020 (1989).
19. Muettterties, E.L.: J. Am. Chem. Soc., 81, 2597 (1959).
20. Olah, G.A.: Friedel-Crafts Chemistry, Wiley, Interscience, New York, 1973.
21. Olah, G.A., Hartz, N., Rasul, G., Prakash, G.K.S.: J. Am. Chem. Soc., 115, 6985 (1993).

22. Olah, G.A., Hartz, N., Rasul, G., Prakash, G.K.S., Burkhardt, M., Lammertsma, K.: *J. Am. Chem. Soc.*, *116*, 3187 (1994).
23. Lammertsma, K., Olah, G.A., Barzaghi, M., Simonetta, M.: *J. Am. Chem. Soc.*, *104*, 6851 (1982).
24. Lammertsma, K., Schleyer, P. von R., Schwarz, H.: *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, *28*, 1321 (1989).
25. Schleyer, P. von R., Kos, A.J., Pople, J.A., Balaban, H.T.: *J. Am. Chem. Soc.*, *104*, 3771 (1982).
26. Pople, J.A., Tidor, B., Schleyer, P. von R.: *Chem. Phys. Lett.*, *88*, 533 (1982).
27. Stahl, D., Maquin, F., Gäumann, T., Schwarz, H., Carrupt, P.-A., Vogel, P.: *J. Am. Chem. Soc.*, *107*, 5049 (1985).
28. Wong, M.W., Radom, L.: *J. Am. Chem. Soc.*, *111*, 1155 (1989).
29. Olah, G.A., Klopman, G.: *J. Chem. Phys. Lett.*, *11*, 604 (1971).
30. Olah, G.A., Germain, A., White, A.M.: in *Crabonium Ions*, Vol. 5 (Szerk.: Olah, G.A., Schleyer, P. von R.), Wiley-Interscience, New York, 1976, 2049-2133 old.
31. Olah, G.A., Germain, A., Lin, H.C., Forsyth, D.A.: *J. Am. Chem. Soc.*, *97*, 2928 (1975).
32. Brouwer, D.M., Kiffen, A.A.: *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, *92*, 689, 809, 906 (1973).
33. a) Akhrem, I.S., Orlinkov, A.V., Afanaseva, L.V., Vol'pin, M.E.: *Dokl. Acad. Nauk SSSR*, *298*, 107 (1988).
b) Vol'pin, M., Akhrem, I., Orlinkov, A.: *New J. Chem.*, *13*, 771 (1989).
34. Olah, G.A., White, A.M.: *J. Am. Chem. Soc.*, *90*, 1884 (1967).
35. Rasul, G., Reddy, V.P., Zdunek, L.Z., Prakash, G.K.S., Olah, G.A.: *J. Am. Chem. Soc.*, *115*, 2236 (1993).
36. Olah, G.A., Malhotra, R., Narang, S.C.: *Nitration: Methods and Mechanisms*, VCH, New York, 1989.
37. Olah, G.A., Lin, H.C.: *Synthesis*, 444 (1974).
38. Olah, G.A., Laali, K., Sanford, G.: *Natl. Acad. Sci. USA*, *89*, 6670 (1992).
39. Olah, G.A., Rasul, G., Aniszfeld, R., Prakash, G.K.S.: *J. Am. Chem. Soc.*, *114*, 5608 (1992).
40. Weiske, T., Koch, W., Schwarz, H.: *J. Am. Chem. Soc.*, *115*, 6312 (1993).

KONDENZÁLT GYŰRŰRENDSZEREK AROMÁS JELLEGE

MESSMER ANDRÁS

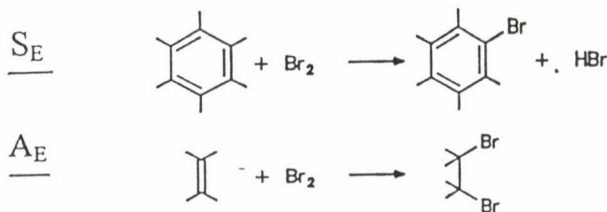
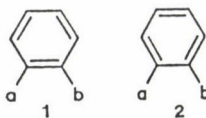
(MTA, Központi Kémiai Kutató Intézet, Budapest)

I. Az aromásjelleg fogalmának kialakulása

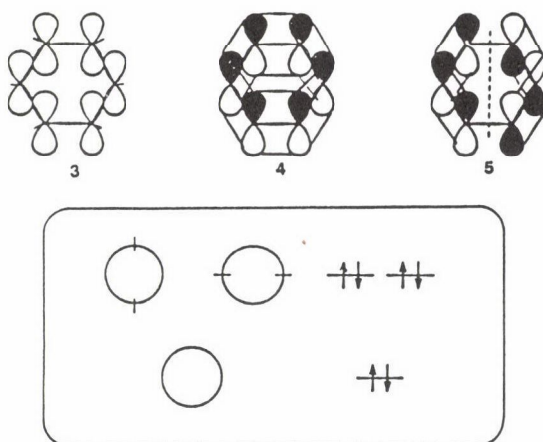
A C_6H_6 bruttóképletű benzol molekula sík hatszöges, ciklusos szerkezetét - mint ismeretes - *Kekulé* [1] közölte 1865-ben, 130 évvel ezelőtt. A három kettőskötés biztosítja a szénatom 4 vegyértékűségét és egyben kifejezi a molekula telítetlenségét. Csakhogy a korabeli kritika főként erről az oldalról bírálta a képlet helyességét. Két orto-diszubsztituált származéknak (1,2) kellene léteznie, annak megfelelően, hogy a helyettesítők a kettős kötés, vagy az egyes kötés mentén vannak: a valóságban azonban mindig csak egyféle származékot lehetett izolálni. *Kekulé* ezért módosította eredeti fölvetését, javasolva a kétféle szerkezet (1 és 2) gyors egyensúlyát.

Továbbra is tisztázatlan maradt, mi az oka a benzol viszonylagos stabilitásának: míg a nyíltláncú kettőskötéses molekulák, pl. az etilén, könnyen addíciós reakciókba vihetők, telíthetők pl. Br_2 -vel (A_E = Elektrophil Addíció), addig a benzol szubsztitúciót szenved (S_E = Elektrophil Szubsztitúció) és a telítetlenség megmarad.

Kekulé, 1865



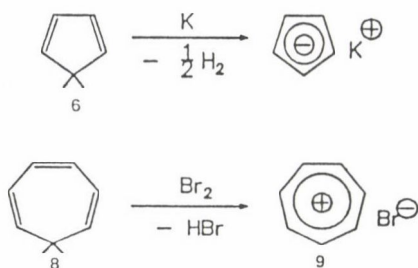
Hückel,1931



1.ábra. A benzol ciklikusan delokalizált π -molekulapályái a molekula síkjára merőleges nézetből és a megfelelő energiaszintek

Csak a hulláramechanikai atom elmélet alapján sikerült *Hückelnek* [2] 1931-ben az aromás stabilitást értelmezni. A trigonális hibridállapotú szénatomok mindegyike 3 σ -kötést alkotva 6 C-H és 6 C-C kötést (3) hoz létre, míg a 6 C atom p-pályán lévő 6 vegyérték elektronja a molekula síkjá felett és alatt elhelyezkedő delokalizált molekulapályán (MO) van (4). Mivel a csomósík nélküli legalacsonyabb energia értékű MO-n a Pauli elvnek megfelelően csak 2 elektron fér el, a további 4 elektron a két egy-csomósíkos (5), degenerált, magasabb energijájú, de még kötő tulajdonságú MO-kra kerül.

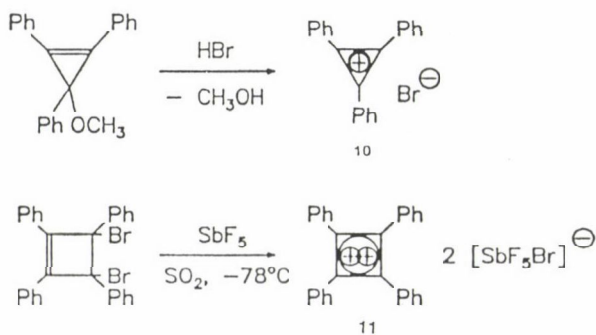
Az aromás stabilitást - a nyíltláncú hexatrién π -elektron rendszerével szemben - éppen ez a degeneráltság okozza. Hasonlóan az elektron-oktetthez, az atompályák betöltött s^2p^6 -os stabilis nemesgáz konfigurációjához ezuttal a ciklikusan delokalizált kötő molekulapályák „lezárt héjáról” (stabilis π -elektron szextettéről) beszélhetünk. Az 1.ábra a molekula síkjára merőleges irányból mutatja a nem-degenerált legalsó és a kétszeresen degenerált π -MO-kat és a megfelelő betöltött energia szinteket. Az elmélet szerint általánosan prognosztizálható az aromás stabilitást előidéző π -elektronok száma a $4n+2$ *Hückel-féle szabállyal* (ahol $n=0,1,2,3...$ egész szám). Így, csak akkor számíthatunk a ciklikusan konjugált molekula aromás stabilitására, ha a pi-elektronok száma 2,6,10,14....Ezáltal automatikusan következik, hogy a 4 π -elektronos ciklobutadién és a 8 π -elektronos ciklooktatetraén - a tapasztalattal egyezően - nem aromás vegyület.



A Hückel elmélet nemcsak a benzol stabilitását magyarázza meg, de könnyen értelmezi a Thiele [3] által még 1900-ban publikált eredményt, mely szerint ciklopentadiénből (6) fémkáliummal sószerű K-ciklopentadiénát (7) képződik. A ciklopentadiénben a tetraédes hibridállapotú CH_2 -csoport miatt nem zárulhat be a π -MO. Ha a CH_2 csoport egyik H atomja proton formájában leválik, a π -MO ciklussá záródik és a π -elektron szextett stabilizálja a rendszert. Így azonban 6 π -elektron mozog 5 szénatom erőterében és ezért aromás anion keletkezik. A Hückel szabály érvényessége és határainak megállapítása számos vezető kémikust inspirált szellemes és alapvető kísérletek végrehajtására.

Doering [4] 1956-ban a Thiele kísérlet kationos pendant-ját hajtotta végre: cikloheptatriénből (8) kiindulva bromozással, majd HBr leszakítással ugyancsak aromás szextetthez jutott, ahol a 7 szénatom erőterében 6 π -elektron van, következésképp aromás kation keletkezett tropiliumbromid (9) formájában. Ez volt az első, a Hückel szabály alapján megtervezett kísérlet.

A Hückel szabályból adódó érdekes lehetőségeket képez az $n=0$ eset, amikor a - ciklikusan delokalizált - 2 π -elektron is képes stabilizálni a molekulát. Breslow [5] 1961-ben szintetizálta az első ilyen molekulát a trifenilciklopropénium-bromidsó (10) alakjában. Oláh [6] 1970-ben a tetrafenilciklobutadiénium-bis-kationt (11) állította elő, sója alakjában: ez volt az első, kétszeresen pozitív töltésű aromás rendszer.



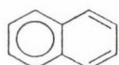
II. A kondenzált gyűrűs szénhidrogének aromás jellege

Jóllehet a Hückel megfontolás szigorúan véve csak a monociklusokra, (azaz egyetlen, elágazatlan gyűrűre) vonatkozik, a kondenzált szénhidrogéneket (pl. naftalin, antracén) ugyancsak aromásoknak tekintik. Ezeknek a stabilitása ugyan nem éri el a benzol stabilitását, de kétségtelen, hogy kémiai és fizikokémiai sajátásaik részleges aromás tulajdonságokat mutatnak és π -elektronjaik száma (10 és 14) megfelel a Hückel kritériumnak.

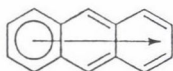
E. Clar [7] mutatott rá kísérleti munkáinak összegezéséeként 1972-ben megjelent „The Aromatic Sextet” című könyvében arra, hogy a kondenzált rendszerek *aromás stabilitásának fokozatai vannak*, attól függően, hogy a molekula *hány szeparált szextettet tartalmaz*.

Összehasonlítva pl. az acének sorában a naftalin (12), antracén (13), tetracén (14) és pentacén (15) sajátosságait, kitűnik, hogy csak egy önálló szextett fordul elő az egyre nagyobb szénatomszámú molekulákban. Így az egy-szextett egyre kevésbé tudja az egész molekulát stabilizálni. A szeparált szextettet - a három kettőskötés helyett - célszerű a hatszögbe rajzolt karikával jelölni. A képletekben szereplő nyíl azt mutatja, hogy bármelyik hatszögben előfordulhat a szextett, de száma nem változik.

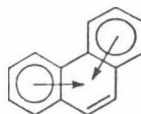
Míg az antracén (13) színtelen, a tetracén (14) már narancsvörös, a pentacén (15) pedig ibolyaszínű és kémiailag igen labilis, hasonlóan egy nyíltláncú poliénhez. Ha az azonos hatszögszámú izomer nem lineárisan, hanem angulárisan kondenzált alakú, úgy a geometriai alkat folytán két önálló szextett képződik és emiatt a molekula stabilabbá válik. A fenantrén



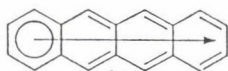
12



13

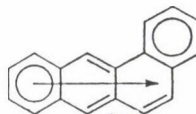


16



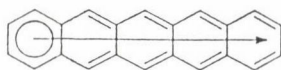
14

narancsszínű (471 nm)



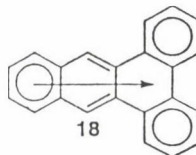
17

színtelen (350 nm)



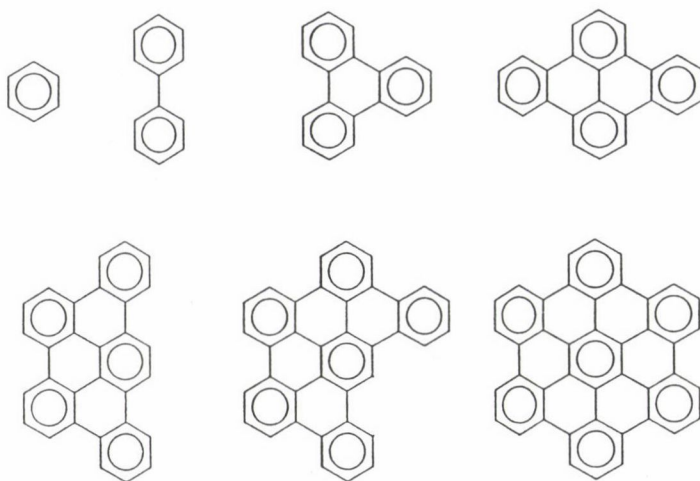
15

ibolyaszínű (550 nm)



18

színtelen (286 nm)



2. ábra. Teljesen benzenoid rendszerek: felső sor: benzol, difenil, trifenilén, dibenzopirén, alsó sor: tribenzoperilén, tetrabenzoanthantrén, hexabenzokoronén

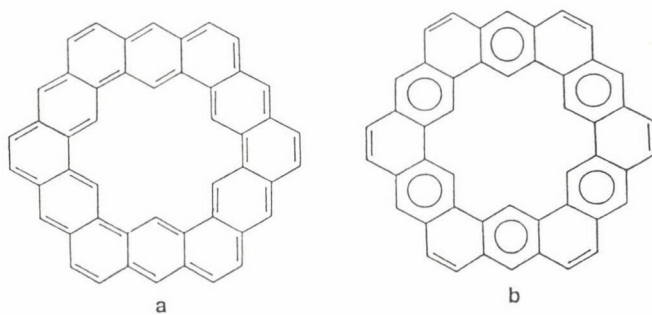
(16) valóban kb 10 kcal-val stabilabb az antracénál. A benzofenantrén (17) nagyobb π -elektron stabilitását mutatja, hogy szintelen vegyület, a narancsvörös tetracénnel (14) szemben. A labilis, ibolyaszínű pentacén (15) 3-karikás izomerje, a dibenzantracén (18) már igen stabil, szintelen vegyület.

A kondenzált aromás szénhidrogénekre vonatkozó *Clar szabály* szerint az ilyen rendszerek annál stabilabbak, minél több szeparált szextett fordul elő bennük a kettős kötésekén kívül. Legstabilabbak a csak szextetteket tartalmazó teljesen benzenoid rendszerek (2. ábra): ezekben a π -elektronok száma $6n$ ($n=1,2,3\dots$).

A hexabenzokoronén halványsárga kristályos vegyület, mint Clar írja, olyan stabil, hogy olvadáspontját nem lehet kapillárisban meghatározni, mert az üvegcső hamarabb olvad meg, mint az anyag. A tömegspektrométerben bomlás nélkül háromszoros negatív töltésű iont képez.

Clar könyve és az abban foglalt tézisek egy ideig nem találtak visszhangra, mígnem Staab és munkatársai [8] (1979) elkészítették a kekulén nevű ($C_{48}H_{24}$), 12 hatszögből álló molekulát (3. ábra) és azt részletes műszeres vizsgálat tárgyává tették.

A kekulén molekula szerkezeti érdekessége az, hogy fölírható kettős Hückel-gyűrű formájában: egy belső 18 π -elektronos és egy külső 30 π -elektronos stabilnak fölfogható Hückel típusú eloszlásként. Másrészt az összesen 48 π -elektron eloszlása elgondolható hat szeparált szextett és hat kettőskötés formájában. Mint Staab megállapította, a műszeres eredmények a Clar-féle szextettes szerkezetet támasztják alá és ezzel a Clar szabályt igazolják.



3. ábra. A kekulén (C₄₈ H₂₄) Hückel-aromás (a) és Clar-aromás (b) szerkezetének összehasonlítása

III. A kondenzált heterociklusos gyűrűrendszerek aromás jellege

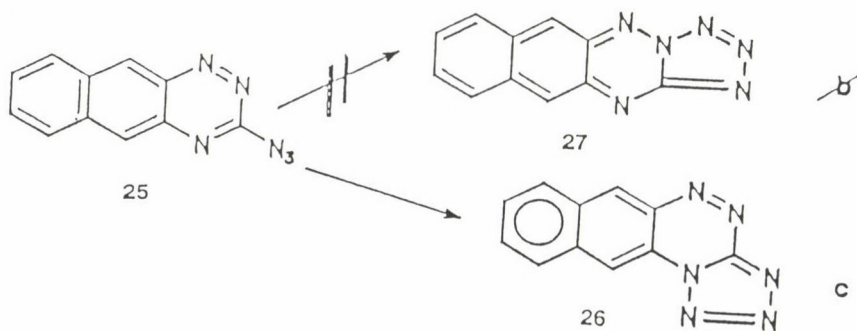
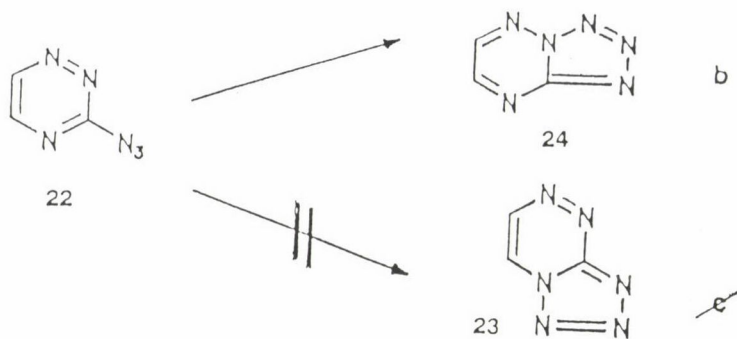
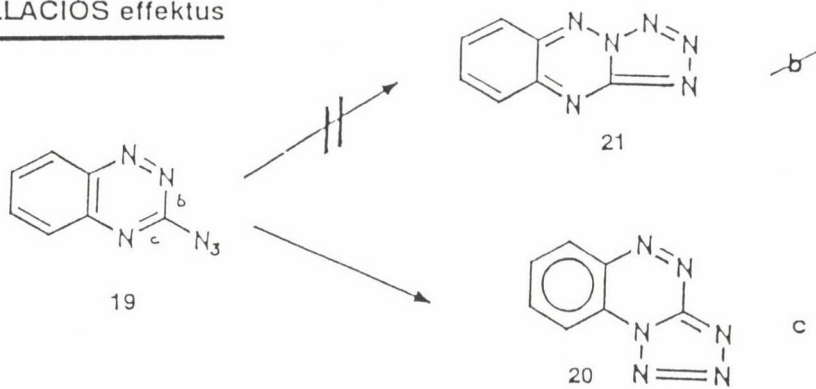
Clar [9], a kondenzált *aromás szénhidrogének* (szintetikus, műszeres és elméleti sajátosságainak) elkötelezett kutatója nem foglalkozott a kondenzált *heterociklusos rendszerek* aromás stabilitásának problémájával. Jóllehet célszerűnek látszott a Clar-féle szeparált szextettek elméletének kiterjesztése és továbbfejlesztése a kondenzált heteroaromás vegyületekre, mert ily módon a heterorendszerek változatos gyűrűzáródási, ill. gyűrűfelnylási reakcióinak bekövetkezése, ill. szelektivitása értelmezhető, vagy előre megítélhető.

Mielőtt a szeparált szextettek heteroaromásokra alkalmazható elméletének téziseit (I.IV: Összefoglalás és következtetések) megfogalmaznánk, néhány, a heteroaromás szelektív gyűrűzáródásokra és felnyílásokra vonatkozó vizsgálati eredményünket mutatjuk be.

III. 1. Azidoazometin - tetrazol gyűrűzáródások

A hídító nitrogén tartalmú kondenzált heteroaromás vegyületek szintéziseire és reaktivitására vonatkozó vizsgálataink során egy korábbi közleményünkben [10] (1973) beszámoltunk a 3-azido-benzo-as-triazin (19) tetrazolo-benzo-as-triazinná (20), egy új, angulárisan kondenzált heterorendszerré, történő gyűrűzáródásáról. Később (1976) Paudler és munkatársai [11] úgy találták, hogy a benzolgyűrű nélküli 3-azido-as-triazin (22) hasonló gyűrűzárást szenved, de nem a c-oldalra kondenzált (23), hanem a b-kondenzált tetrazolo-as-triazin (24) képződik, és ezt az eredményüket röntgendiffrakciós vizsgálattal is alátámasztották. Ugyanezen cikkükben a szerzők kétségbevonták az általunk korábban közölt szerkezet (20) helyességét, azt (21)-nek gondolva, újvizsgálatát javasolták.

ANELLÁCIÓS effektus



Alapos újravizsgálataink [12] (15-N jelzéses technika, 13-C spektroszkópia) során megállapítottuk, hogy a korábbi három gyűrűs tetrazol származék c-kondenzált szerkezete (20) teljesen korrekt. Az angulárisan kondenzált rendszer (20) heteroaromás stabilitása felülmúlja a lineáris elrendeződésű (21) molekula stabilitását, mivel az előbbiben van szeparált szextett, az utóbbi viszont kinoidális szerkezete folytán nem teszi lehetővé szextett kialakulását.

Későbbi (1984) közleményünkben [13] egyebek mellett, megvizsgáltuk a 3-azido-nafto-as-triazin (25) tetrazollá történő gyűrűzáródását. Itt már eleve megállapíthattuk, hogy a c-kondenzált izomer (26) fog képződni, mert a másik, b-kondenzált lehetőség stabilizáló szextett nélküli lineáris szerkezetű molekula (27) volna. Mivel a kísérleti eredmények a c-kondenzált szerkezetet igazolták, ebben a közleményben javasoltuk az „anellációs effektus” fogalmát, mint a reakció szelektivitását meghatározó tényezőt. *Anellációs effektus* alatt a kondenzált rendszer összetevő gyűrűinek a geometriai felépítéséből származó hatást értjük, mely a kémiai reakció irányát (szelektivitását) meghatározza. Adott esetben az azido-csoportnak úgy kell kondenzálódó (anellált) gyűrűvé záródnia a kiindulási molekulához, hogy az abban meglévő szeparált szextettek száma megmaradjon, vagy növekedjék és ezáltal a stabilabb végtermék képződjék.

III.2. Kondenzált tetrazolium sók gyűrűfelnyílásai

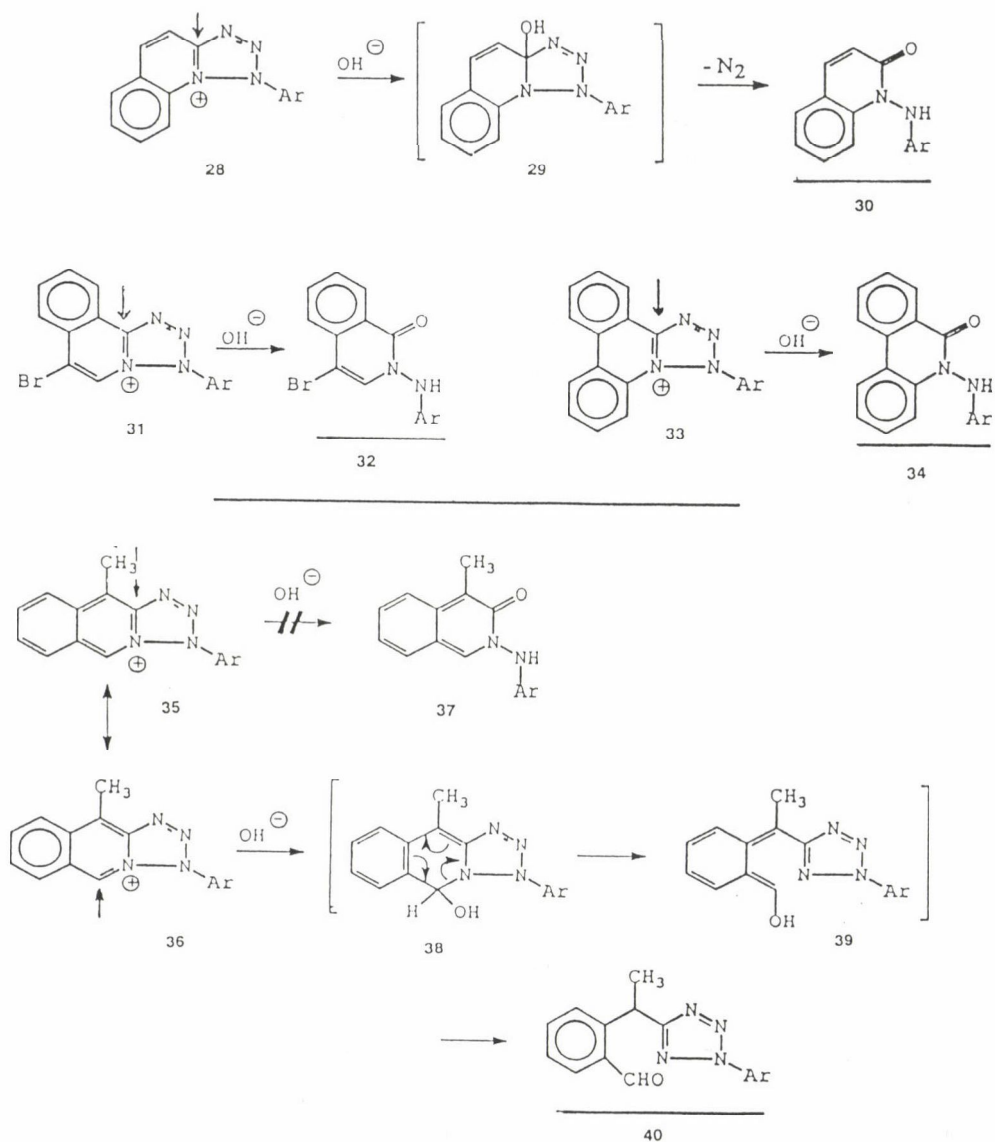
Korábban viszonylag egyszerű, direkt módszert [14] dolgoztunk ki α -hetaril-aril-triazének ciklodehidrogenezése útján, kondenzált tetrazolium-sók előállítására. Ezek az új, pozitív töltésű, kondenzált heteroaromás rendszerek (28,31,33,36) könnyen reagálnak nukleofil reagensekkel, így pl. tetrametil-ammónium hidroxiddal [15, 16].

A reakció során az angulárisan kondenzált tetrazolo-kinolinium-só (28) a kondenzációs pont szénatomján felveszi a hidroxil iont, semleges pseudobázist (29) képezve. Ez az intermedier N_2 -t veszít és a tetrazol gyűrű ilyen felhasadása N-arilamino-kinolont (30) eredményez, kiváló termeléssel.

Hasonló lefutású reakciót tapasztaltunk a tetrazolo-izokinolinium-só (31) esetében, mikor az N-arilamino-izokinolon (32) keletkezett és a négy-gyűrűs tetrazolo-fenantridinium sónál (33), melyből a megfelelő fenantridon származék (34) képződött.

Mindhárom kiindulási anyag *angulárisan kondenzált*, három, ill. négy-gyűrűs rendszert (28,31,33) alkot. Alapvetően más típusú reakció zajlik le ugyanazon körülmények között, ha a kiindulási anyag a *lineárisan kondenzált* tetrazolo-izokinolinium-só (35,36). Ekkor a hidroxil-ion hatására nem a tetrazol gyűrű, hanem a piridinggyűrű nyílik föl és tetrazolil-etil-benzaldehid (40) keletkezik.

Kondenzált tetrazolium sók gyűrűfelnyílásai (Ar=p-Br-fenil)



Elvileg elgondolható, hogy a lineáris rendszer olyan elektroneloszlással (35) reagál, amely lehetővé teszi a hidroxil-ion támadását a kondenzációs pont szénatomján (az anguláris rendszerhez hasonlóan) és a megfelelő arilamino-3-kinolon (37) képződne. Csakhogy ez a molekula (37) nem képződik, mert a lineáris rendszer nem a (35), hanem a (36) π -elektron eloszlású állapotban veszi fel a hidroxil-iont a piridin-gyűrű N-nel szomszédos másik szénatomján. Az így képződő pseudobázis (38) elektro ciklikus gyűrűfelfnyílással vinilalkohol típusú intermedierhez (39) vezet, amelyből proton vándorlással a stabil végtermék, tetrazolil-etil-benzaldehid (40) keletkezik.

Az anguláris és lineáris rendszerek (azonos reagenssel lezajló) reakciói között drasztikus különbség nyilvánul meg: egyfelől a szélső tetrazol-gyűrű, másfelől a középső piridin-gyűrű nyílik fel. Az eltérő gyűrű-felfnyílásokért a hidroxil-ion különböző támadáspontjai felelősek, melynek okát a képződő első intermedierek stabilitásában kell keresnünk. Az anguláris rendszereknél a benzol-gyűrűrész stabilizáló szeparált szextettje csak a (29) típusú pseudobázis esetében tud kialakulni, míg a lineáris alakú molekulában a szextett csak a (38) szerkezetnél lehetséges. Az ilyenformán megnyilvánuló "anellációs effektus" nemcsak értelmezi, hanem prognosztizálja is az eltérő reakció irányokat, azaz a szelektivitást.

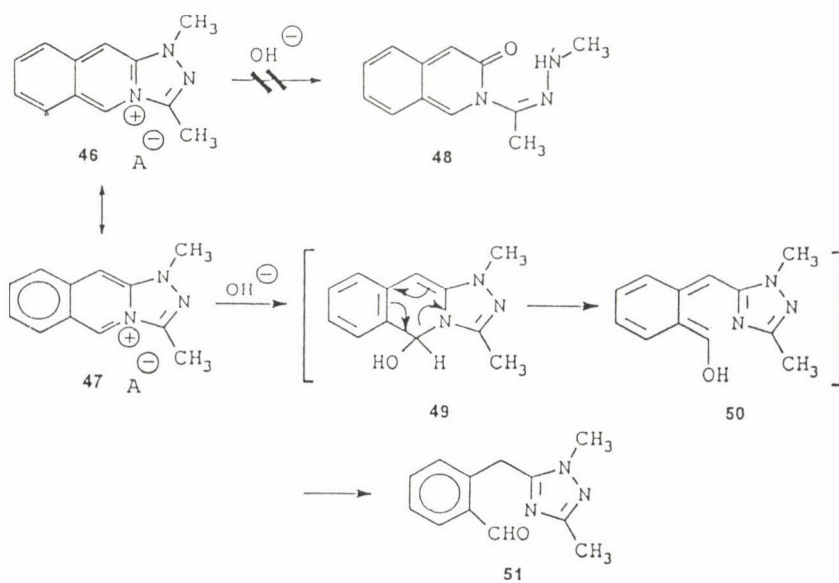
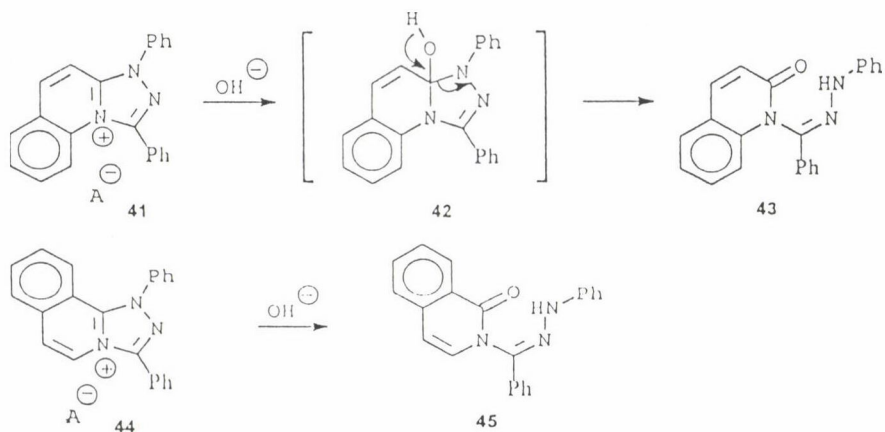
III.3. Kondenzált s-triazolium sók gyűrűfelfnyílásai

A kondenzált s-triazolium sók gyűrűfelfnyílási reakcióinak a vizsgálatához 1,3-di-fenil-s-triazolokinolinium (41) és izokinolinium (44) sók kínákoztak, mint angulárisan kondenzált modell-vegyületek. Ezek előállítását ugyanis difenil-klór-hidrazonokból generált difenil-nitril-iminek és kinolin ill. izokinolin reakciójával már korábban leírtuk [17]. A megfelelő, lineárisan kondenzált s-triazolium só (46) az alapvegyület metilezésével készítettük el.

A kondenzált tetrazolium sók reakcióinak analógiájára, a kondenzált s-triazolium sóknál is elvártuk, hogy tetrametil-ammonium hidroxiddal már szobahőfokon gyűrűfelfnyílás történjék [18].

Az angulárisan kondenzált 1,3-difenil-s-triazolo(4,3-a)kinolinium-só (41) a reakció során a pozitív töltés melletti kondenzációs pont szénatomján veszi fel a hidroxil-iont. Az így képződő semleges pseudobázis (42) protonvándorlás után felfnyílik és N-(fenil-fenilhidrazono)-metil kinolont (43) eredményez. Hasonló lefutású folyamatot észleltünk az ugyancsak anguláris s-triazolo-izokinolinium-só (44) esetében, midőn a helyettesített izokinolon-származék (45) képződött.

Kondenzált s-Triazólium sók gyűrűfelnylásai



Az angulárisan kondenzált s-triazolium sók (41,44) reakciói hidroxil ionnal a megfelelő tetrazolium sók (28,31) reakcióihoz hasonlóan kinolon ill. izokinolon típusú végtermékeket szolgáltatottak, azzal a különbséggel, hogy N_2 -elimináció a szubsztituált s-triazolium gyűrű-részből nem következhetett be.

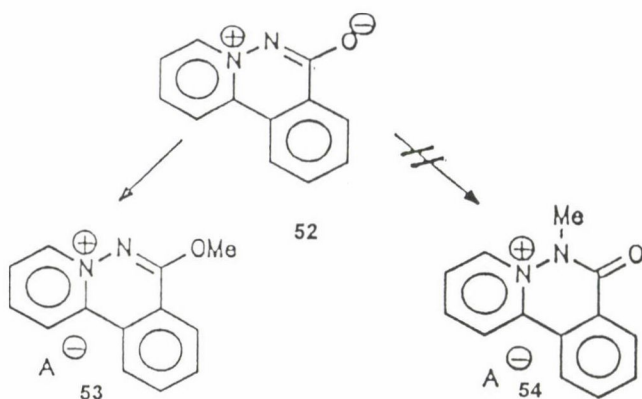
Az anellációs effektus következtében a lineárisan kondenzált s-triazolo-izokinolinium-só reakciója nem eredményezi a 3-izokinolon származékot (48), mert a hidroxil felvétel a piridin-gyűrű rész másik szomszédos szénatomján történik. Ez a pseudobázis (49) - szextettje folytán - stabilabb, mint a 3-izokinolon-származékhoz (48) vezető, szextett-nélküli intermedier volna. A végtermék (51) az s-triazolil-metil-benzaldehid, mely típusában megegyezik a lineárisan kondenzált tetrazolium-só (36) gyűrűfelnyílásánál tapasztalt (40) termékkel.

Az anellációs effektus megnyilvánulásait a (6+6+5) tagszámú triciklusos gyűrűrendszeren kívül a (6+6+6) típusú rendszereknél is tanulmányoztuk. Így az angulárisan kondenzált as-triazino(3,2-a)izokinolinium és a lineáris as-triazino(2,3-b)izokinolinium sók nukleofil reaktivitásának az összehasonlításából [19] kitűnt, hogy a nukleofil reagens az anguláris rendszerénél a szélső triazin gyűrűt támadja, míg a lineáris vegyületnél a középső gyűrű szénatomját, az elvárással összhangban.

III.4. Kondenzált heteroaromás ikerionok metilezése

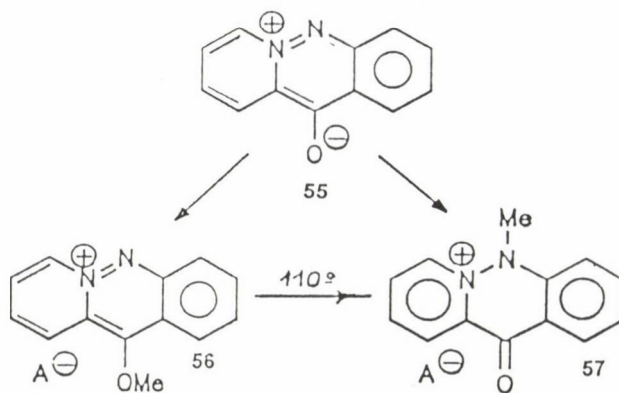
A pirido(1,2-b)piridazinium-olátok anguláris és lineáris benzológjainak (52,55) metilezési reakcióiban vizsgáltuk a szelektivitást [20]. Előállítva a még nem ismert ikeriont - a pirido(2,1-a)ftalazinium-7-olát-ot (52) - úgy találtuk, hogy metilezéskor az O-Me termék (53) keletkezett és az elvileg lehetséges másik N-Me vegyület (54) nem képződött. Ennek a reakciónak a szelektivitása függetlennek bizonyult az alkalmazott reagens "kemény" vagy "lágy" természetétől, ugyanis trimetil-oxónium sóval és dimetilszulfáttal ugyanaz a kizárólagos végtermék (53) jött létre. Ez az eredmény összhangban van korábbi, a kétgyűrűs, aromás ikerionoknál nyert tapasztalatainkkal [21], mely szerint a pozitív töltésű hídfő-nitrogénnel szomszédos N-atom elektrofil támadhatósága rendkívül lecsökken a szomszédos elektronszívás miatt. Mivel mind az O-Me végtermék (53), mind a feltételezett N-Me vegyület (54) két szeparált szextettet tartalmaz, a szelektivitást ez esetben az anellációs effektus nem okozhatja.

Az analóg lineáris ikerionos rendszert (55) Ning [22] és munkatársai előállították, sőt leírták a dimetilszulfáttal 110 °C-on végrehajtott metilezését is, melynek végterméke kizárólag N-Me-származék (57) volt. Ezt a váratlan eredményű kísérletet megismételtük és azt teljes mértékben helyesnek találtuk. Mikor azonban az (55) ikerion metilezését szobahőfo-



Me_2SO_4	100	:	0
$\text{Me}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$	100	:	0

kon végeztük az igen aktív trimetil-oxónium só segítségével, kizárólag az O-Me termék (56) képződött. Ez utóbbi O-Me termék (56) 110 °C-on viszont átizomerizálhatónak bizonyult az N-Me (57) termékbe. Nyilvánvaló, hogy a lineáris rendszer (55) metilezésekor a hőfoktól és a reagenstől függően a kinetikus, ill. termodinamikussal kontrollálható. Nem kétséges, hogy az (57) N-Me termék a termodinamikailag stabilabb, mivel két szeparált szextettet tartalmaz. Az N-metilezést azonban nehezíti a szomszédos pozitív töltés elektronszívó hatása és ezért a pozitív töltésű aktív reagens hatására gyorsabban reagál az (55) ikerion a negatív töltésű O-atomján, mint a nagyobb aktiválási energiát igénylő N-atomon: ennek eredménye a kevésbé stabil (56) termék. Magasabb hőmérsékleten már érvényesül az anellációs effektus szelektivitást meghatározó szerepe és így megtörténik az átalakulás a stabilabb (57) terméké.



Me_2SO_4	0	:	100
$\text{Me}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$	100	:	0

III.5. Azolo-piridinium sók aromás jellege

Az azolo-piridinek olyan kétgyűrűs rendszerek, melyekben a hatatomos piridin-gyűrűhöz egy, ötatomos N-heterociklus van kondenzálva. Elektron-szerkezeti szempontból különösen érdekesek a hídfő N-tartalmú azolo-piridinek, melyeket az 1. táblázat első oszlopa foglal össze. Ezek: a két N-atomot tartalmazó imidazo(1,2-a) és az imidazo(1,5-a)piridin, a pirazolo(2,3-a)piridin, a három N-atomot tartalmazó háromféle triazolo-piridin és a tetrazolo-piridin.

A hídfő N-tartalmú rendszerekben a hídfő N-atom magános elektronpárja részt vesz a ciklusos π -elektron konjugációban, míg az azol-rész N-atomjainak a magános elektronpárjai a molekulasíkban kifelé irányulnak és ezáltal kvaternerezhetők. Ílymódon pozitív töltésű organikus kationok sói képződnek.

Az azolo-piridinium sókban a hídfő N-atom elektronpárja, a töltés-rezonancia folytán, arra kényszerül, hogy vagy a közös oldal mentén tolódjon el és a piridin-gyűrűben π -elektron szextettet eredményezzen (Clar-aromás szerkezet), vagy a kerület mentén tolódjon el és 10 π -elektronos Hückel-aromás rendszert hozzon létre.

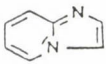
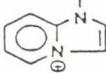
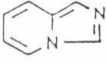
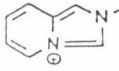
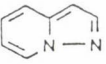
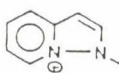
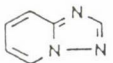
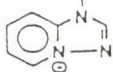
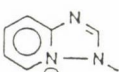
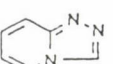
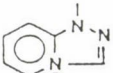
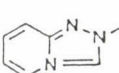
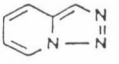
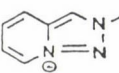
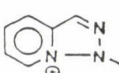
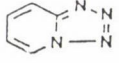
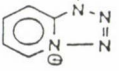
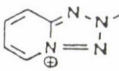
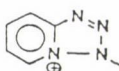
Az 1.táblázat feltünteti az összes lehetséges azolo-piridinium só szerkezetét: a második és negyedik oszlopban található rendszerek Clar-aromás (szextettes), a harmadik oszlop vegyületei Hückel-aromás szerkezetűek, azaz a π -elektronok perifériás elhelyezkedésűek.

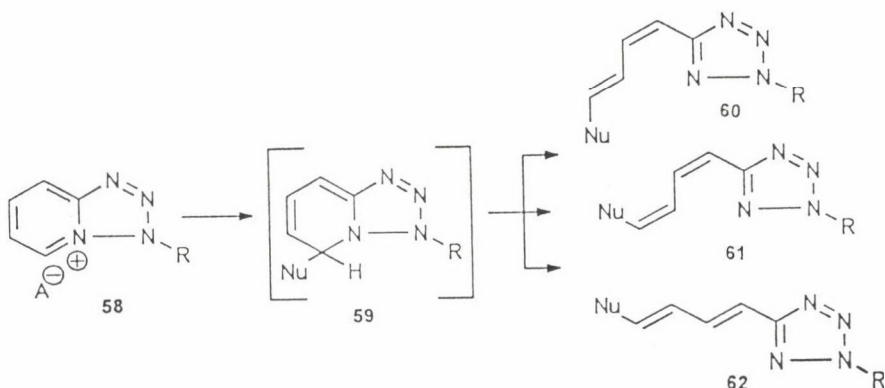
A (6+5) atomos azolo-piridinium sók Clar-, vagy Hückel-aromás jellege nem az anellációs effektus, azaz az összetevő gyűrűk geometriai elhelyezkedésének következménye, hanem a kvaternerezett azolo-N-atom és a hídfő-N-atom viszonylagos helyzetének a függvénye. A gyűrűfelnylási reakciók megítélésénél elsőrendű fontosságú a Clar-, vagy Hückel-aromás jelleg szerepe.

A 3-aril-tetrazolo-piridinium sóknál (58), nukleofilek hatására igen enyhe körülmények között (szobahőfokon, sőt még 0 °C-n is) a piridin-gyűrűrész felnyílása következik be és jó termeléssel tetrazolil-butadién származékok keletkeznek. Kísérletileg igazoltuk [23], hogy először egy semleges intermedier (59) képződik, mely retroelektrociklikus, diszrotációs felnyílás során, irányíthatóan különböző geometriai izomerekhez (60,61,62) vezet. Így, ha Nu=*t*-BuO, akkor a cisz-transz-tetrazolil-butadién származék (60), ha Nu=CN, akkor a cisz-cisz (61), és végül, ha szekunder aminekkel (pl. morfolin, pirrolidin) végezzük a reakciót, akkor a transz-transz izomer termék (62) képződik.

Azolo-piridinium rendszerek

Az aromás (Hückel vagy Clar) jelleg szerepe a gyűrűnyílásra

 <p>[1,2-a]</p>	 <p>—</p> <p>—</p>
 <p>[1,5-a]</p>	<p>—</p>  <p>—</p>
 <p>[2,3-a]</p>	<p>—</p> <p>—</p> 
 <p>s-[2,3-a]</p>	 <p>—</p> 
 <p>s-[4,3-a]</p>	  <p>—</p>
 <p>v-[1,5-a]</p>	<p>—</p>  
	  



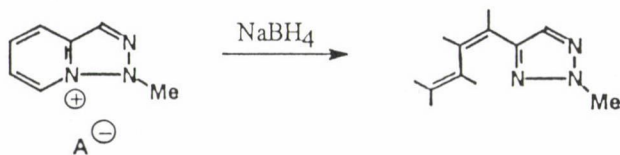
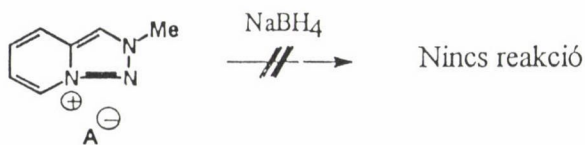
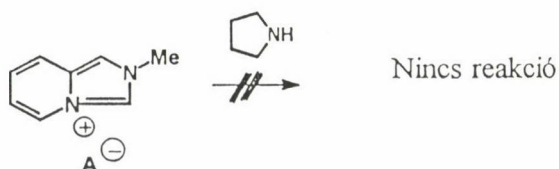
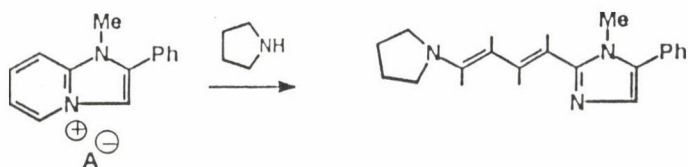
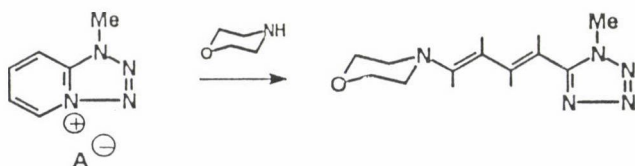
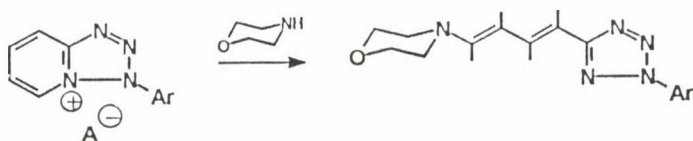
Legkényelmesebb gyűrűfelnyitási mód a szekunder aminokkal végrehajtott reakció, melynél a reagens egyben oldószere is a kiindulási anyagnak és a termelés a transz-transz származékra (62) nézve gyakorlatilag kvantitatív. Ez a módszer alkalmas annak kimutatására, hogy az azolo-piridinium sókban Hückel-, vagy Clar-aromás piridin-gyűrűrész van jelen. Mint a fentebbi vizsgálatainkból kitűnt, az (59) intermedier csakis a szextett szerkezetű, tehát Clar-aromás szerkezetű részből jöhet létre. Mindezek alapján érdemes az 1. táblázat Clar-aromás, ill. Hückel-aromás vegyületeinek gyűrűfelnyitási reakciókészségét megvizsgálni. E vizsgálatok eredményeit a 2. táblázat foglalja össze.

A 2. táblázat felső két reakcióegyenlete azt mutatja, hogy az 1-metil-tetrazolo-piridinium só morfolin hatására ugyanolyan könnyen nyílik fel transz-transz-1-morfolino-4-(1-metiltetrazolil)-butadiénné, mint a már említett 3-aryl-tetrazolo-piridinium só (58). Ez a kísérleti eredmény összhangban van az 1. táblázat megállapításával, mely szerint a második és negyedik oszlop vegyületei Clar-aromás elektron szerkezetűek.

A 2. táblázat középső két egyenlete a kétféle imidazo-piridinium só reaktivitását hasonlítja össze: míg a Clar-aromás 1-metil-2-fenil-imidazo(1,2-a)piridinium só pirrolidin reagenssel a megfelelő diénamint szolgáltatja, a Hückel-aromás 2-metil-imidazo(1,5-a) piridinium só, azonos kísérleti körülmények között, de még emeltebb hőmérsékleten sem lép reakcióba.

Végül a 2. táblázat utolsó két képletsorából látható, hogy a 3-metil-v-triazolo-piridinium só nátrium borohidriddel reagáltatva v-triazolil-butadiénné [24] nyílik föl, viszont a 2-metil-v-triazolo-piridinium só ugyanilyen körülmények között nem reagál.

Azolo-piridinium sók felnyílási reakciói



Ezek a kísérleti eredmények alátámasztják az 1. táblázat elektron-szerkezeti predikcióit és egyben rámutatnak a Clar-, ill. Hückel-aromás jelleg meghatározó szerepére a gyűrű-felnyílásokban. Eszerint az azolo-piridinium sók hetaril-butadién származékokká történő felnyílásának előfeltétele a Clar-aromás szerkezet, - a Hückel-aromás elektron eloszlásnál ez a felnyílás nem lehetséges.

IV. Összefoglalás és következtetések

Az aromás jelleg (aromaticity) kvalitatív fogalom, mely jól bevált a szerves kémiai kutatásban és oktatásban, írja Katritzky [24] újabb összefoglaló cikkében. Az aromás vegyületek legfontosabb jellemzői - amelyek megkülönböztetik a nem-aromásoktól - a következők: 1. Nagystabilitású, telítetlen gyűrűs szerkezet, 2. Nagyobb készség a szubsztitúciós, mint az addíciós reakciókra, 3. A π -elektronok száma $(4n+2)$, 4. Diamágneses köráram fenntartására való képesség.

A különböző, egyszerű heteroaromás gyűrűk aromás jellege természetesen nem egyforma és így megalapozott az igény egy kvantitatív skála kifejlesztésére. Sajnos, a különböző kísérleti és elméleti alapokon nyugvó eljárások útján nyert indexek nem eléggé konvergenssek, néha ellentmondásosak.

Figyelemre méltó, hogy még a legújabb, összefoglaló tanulmány [26] is csak az egygyűrűs heterorendszerekre ad meg aromacitási indexeket és ezeket is kritikusan értékeli.

Saját vizsgálatainkban a kondenzált N-heteroaromás gyűrűrendszerekre kívántuk kiterjeszteni a Clar-aromás jelleg érvényesülését, azaz a szeparált szextettek számától függő aromás stabilitás fél-quantitatív jellemzését.

Az egyetlen elemi lépésből álló azid - tetrazol gyűrűzáródás (III.1.) alternatívái közül az realizálódik, amelynél a kiindulási anyag szextettje a termékben megőrződik, azaz amelynek nagyobb az aromás stabilitása. Mivel ez a szextett-megmaradás a termék komponens gyűrűinek anguláris vagy lineáris elrendeződésétől függ, általánosításképpen egy *anellációs effektust* definiálunk: a gyűrűzáródás azt az irányt követi, amelynél a szextettek száma a termékben megőrződik, vagy növekszik.

A kondenzált tetrazolium (III.2.) és triazolium (III.3.) sók nukleofilek hatására lezajló, több elemi lépésből álló gyűrűfelnyílásainál a szelektivitást a nukleofil reagens támadási pontja határozza meg. Emiatt az anellációs effektus szelektivitást meghatározó szerepe a nukleofil támadás első intermedierjénél érvényesül.

A kondenzált heteroaromás ikerionok (III.4.) - különböző reagensekkel és különböző hőmérsékleten végzett - elektrofil metilezésénél az anellációs effektus a termodinamikai kontroll eseté-

ben működik. Jól példázza ezt a hideg úton készített, kinetikus kontroll terméke, mely hőhatásra átnegy az elmélet alapján várt végtermékbe.

Érdekes tétel megfogalmazásához vezet a hídő N-t tartalmazó azolo-piridinium sók (III.5.) vizsgálata a heteroaromás jelleg és a reaktivitás összefüggésére nézve. A hídő N és a kvaterner N-atom relatív helyzetétől függően, az egész rendszer vagy *Clar-aromás (szextettes)*, vagy *Hückel-aromás (periferiás) elektronszerkezetű*. Mivel a Hückel-aromás azolo-piridinium só nem, csak a Clar-aromás szerkezetű képes a - szintétikusan értékes - hetaril-butadién származékok irányába felnyitni, az aromás kategória alapján előre eldönthető, hogy realizálódik-e a kedvező folyamat.

A Clar-féle - kizárólag a kondenzált szénhidrogének relatív stabilitására alkalmazott - "szeparált szextettek" elméletének kiterjesztése és továbbfejlesztése rendkívül hasznosnak bizonyult a kondenzált heteroaromás rendszerek stabilitásának és reaktivitásának a megítélésére. Eddigi vizsgálataink azt mutatják, hogy a kondenzált heteroaromás rendszerek változatos gyűrűzáródási és felnyitási, valamint nukleofil és elektrofil reakcióinak irányait (szelektivitását) a szeparált szextettek elméletének továbbfejlesztése útján sikerrel lehet prognosztizálni.

Irodalom

1. A. Kekulé, Bull. Soc.Chim. 3. 98 (1865), Zeit. Chem. 1, 277 (1865)
2. E.Hückel, Z.Physik, 70. 204 (1931), 72, 310 (1931), 76, 628 (1932), 83, 632 (1933)
3. J.Thiele, Liebigs Ann. 314, 302 (1901)
4. E.Doering, L.H.Knox, J.Am.Chem.Soc. 76, 3203 (1954)
5. R.Breslow, H.Hörner, H.W.Chang, J.Am.Chem. Soc. 84, 3168 (1962)
6. G.A.Oláh, G.D.Matesen, J.Am.Chem. Soc. 92.1430 (1970)
7. E.Clar, The Aromatic Sextet Wiley, London, 1972.
8. C.Krieger, F.Diederich, D.Schwetzer, H.A.Staab, Angew.Chem.Int.Ed. 18, 699 (1979)
9. E.Clar, Polycyclic Hydrocarbons, Academic Press, London, 1964.
10. A.Messmer, Gy. Hajós, P.Benkó, L.Pallos, J. Heterocycl. Chem. 10. 575 (1973)
11. M.M.Goodman, J.L.Atwood, R.Carlin, W.Hunta, W.W.Paudler, J.Org.Chem. 41, 2860 (1976)
12. A.Messmer, Gy.Hajós, J.Tamás, A.Neszmélyi, J. Org.Chem. 44, 1823 (1979)
13. Gy.Hajós, A.Messmer, A.Neszmélyi, L.Párkányi, J.Org.Chem. 49, 3159 (1984)
14. A.Messmer, A.Gelléri, Angew.Chem.77, 179.(1965)
15. A.Messmer, A.Gelléri, Gy.Hajós, Tetrahedron 42, 4825.(1986)
16. A.Messmer, Gy.Hajós, A.Gelléri, L.Radics, Tetrahedron 42, 5415.(1986)
17. A.Gelléri, A.Messmer, I.Pintér, L.Radics, Journ.für prakt. Chem. 318, 881 (1976)
18. A.Kotschy, Gy.Hajós, G.Jones, A.Messmer, Tetrahedron, 52. (1995) közlés alatt
19. Gy.Hajós, Zs.Riedl, A. Messmer, Acta Chim. Scand. 47, 296 (1993)
20. G.Timári, Gy.Hajós, S.Bátori, A.Messmer, Chem.Ber. 125, 929 (1992)
21. S.Bátori, A.Messmer, J.Heterocycl. Chem. 25, 437 (1988)
22. R.Y.Ning, W.Y.Chen, L.H. Sternbach, J.Heterocycl.Chem.11, 125 (1974)
23. A.Messmer, Gy.Hajós, G.Timári, Tetrahedron 48, 8451 (1992)
24. G.Jones, Gy.Hajós, C.Richardson, G.Timári, P.Yales, Tetrahedron 49, 4308 (1993)
25. A.R.Katritzky, M.Karelson, N.Malhotra, Heterocycles 32, 127 (1991)
26. B.Y.Simkin, V.I. Mimkin, M.N.Glukhovtsew, Adv.Heterocycl.Chem.56, 303 (1993)

C–O KÖTÉSŰ VEGYÜLETTÍPUSOK ÁTALAKULÁSAI ELEKTROFIL KATALIZÁTOROKON

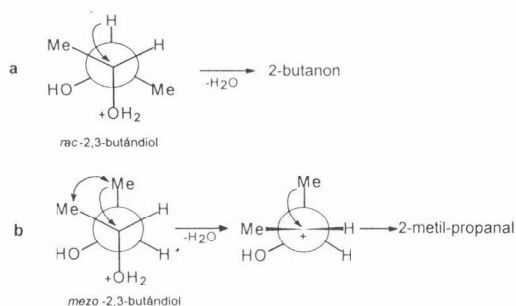
MOLNÁR ÁRPÁD

(József Attila Tudományegyetem, Szerves Kémiai Tanszék,
Szeged, Dóm tér 8, 6720)

Megtisztelő számomra, hogy Oláh György professzor, a kémiai Nobel-díj 1994. évi kitüntetettje előadásához kapcsolódva beszámolhatok néhány olyan eredményünkről, amelyeket az elektrofil átalakulások érdekes és szerteágazó tématerületéhez kapcsolódó kutatásaink során értünk el. A József Attila Tudományegyetem Szerves Kémiai Tanszéke és az Oláh professzor vezette Loker Hydrocarbon Research Institute között e tématerületen néhány éve együttműködés is kialakult. A bemutatandó eredmények magukba foglalják ezeket az újabb megfigyeléseket is.

Előadásomban néhány olyan felismerésről szeretnék beszélni, melyeket C–O kötést tartalmazó vegyületek elektrofil katalizátorok jelenlétében lejátszódó átalakulásaival kapcsolatban tettünk. Vizsgálataink során alkoholok, diolok és gyűrűs éterek dehidratálódását valamint gyűrűs éterek gyűrűnyitási reakcióit tanulmányoztuk ismert ill. újonnan alkalmazott elektrofil reagensekkel, homogén körülmények között (ásványi savak, karbonsavak, di-metil-szulfoxid) ill. heterogén rendszerekben (zeolitok, alumínium-oxid, egyéb fém-oxidok). A legutóbbi időkben Nafion-H és különböző heteropolisavak katalitikus tulajdonságainak átfogó vizsgálatát végeztük el a fenti reakciókban.

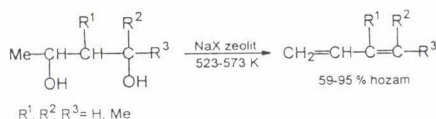
Az 1,2-diolok régóta ismert, jellemző átalakulása a pinakolátrendeződés, amelynek során dehidratálódás és vázátrendeződés eredményeként oxovegyületek képződnek [1]. Az átalakulást hagyományosan ásványi savakkal katalizálják. Részletes vizsgálataink rámutattak azonban arra, hogy hasonló szelektív folyamat érhető el zeolitokkal, Nafion-H-val és heteropolisavakkal is [2-4], ill. azt is megfigyeltük, hogy a kísérleti körülmények megfelelő megválasztásával jelentősen befolyásolható az oxovegyület-képződés szelektivitása. A heterogén fázisban, átáramlásos reaktorban végrehajtott, többnyire szelektív átalakulással szemben ugyanis a homogén fázisú reakcióban (a termékek egyszerű kidesztillálása) dioxolánok válnak a főtermékké (1. táblázat). Ennek oka az, hogy a termék oxovegyületek másodlagos



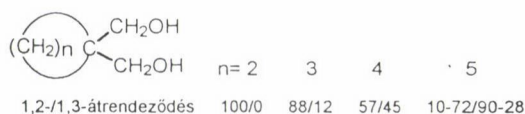
1. ábra. Sztereoisomer 2,3-butándiolok dehidratálódásának átmeneti állapotai

reakcióban reagálnak a kiindulási diollal. Sztereoisomer 2,3-butándiolokkal végzett vizsgálataink eredményei szerint az átrendeződés során mindig a hidridanion vándorlása kedvezményezett a metilanionéval szemben, és ennek eredményeként túlnyomórészt 2-butanon (ill. a megfelelő dioxolán) képződik (1. táblázat). Azt is megfigyeltük ugyanakkor, hogy a racém vegyület átalakulása mindig gyorsabb. Ez annak következménye, hogy e vegyületnél lehetőség van arra, hogy a dehidratálódás és átrendeződés egy Me–Me *gauche* kölcsönhatást nem tartalmazó átmeneti állapoton keresztül menjen végbe (1. ábra, **a**). Meglepő ugyanakkor, hogy változó savi erősségű heteropolisavak közül (H₄[SiMo₁₂O₄₀], H₃[PMo₁₂O₄₀], H₄[SiW₁₂O₄₀], H₃[PW₁₂O₄₀]) a legerősebb sav, H₃[PW₁₂O₄₀] jelenlétében a *mezo*-vegyületből metilanion-vándorlás révén jelentős mennyiségben keletkezik a megfelelő aldehid is. Ez arra utal, hogy ebben az esetben az átalakulásban szerepet játszik a nyílt karbokation is, hiszen ennek kialakulásával lehetőség nyílik az egyébként fennálló kedvezőtlen szterikus kölcsönhatások jelentős csökkenésére (1. ábra, **b**).

A fentiekkel szemben az 1,3-diolok, a dehidratálódást kísérő egyéb folyamatok (C–C kötészasadások) miatt, általában komplex termékelegyet adnak. Bizonyos körülmények kö-



2. ábra. 1,3-Diolok konjugált diénekhez vezető dehidratálódása NaX zeoliton

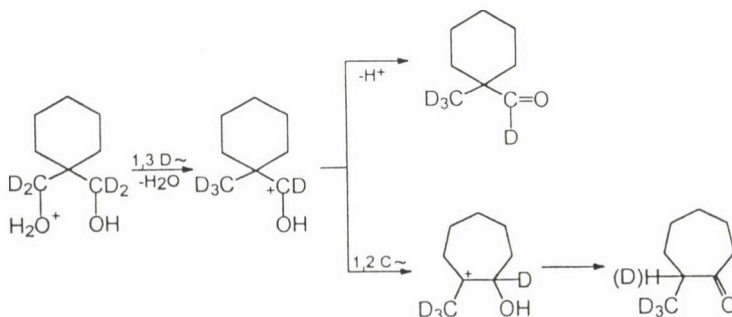


3. ábra. A szelektivitás gyűrűtagszámtól függő változása 1,1-bisz(hidroxi-metil)-cikloalkándiolok dehidratálódása során

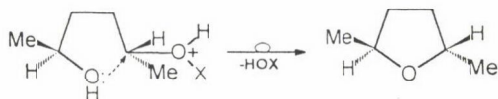
zött azonban itt is megfigyelhető szelektív dehidratálódás [5, 6]: zeolitok jelenlétében, kétszeres 1,2-elimináció eredményeként jó hozammal konjugált diének képződnek (2. ábra).

1,3-Diolokkal kapcsolatos egy másik érdekes megfigyelésünk is [7]. Az 1,3-hidridanion-vándorlás, hasonlóan az egyéb 1,3-vándorlásokhoz, viszonylag ritkán lejátszódó folyamat, megfelelő szerkezetű diolok dehidratálódása során azonban bekövetkezhet ilyen reakció. Különböző gyűrűtagszámú 1,1-bisz(hidroxi-metil)-cikloalkánok kénsavval katalizált átalakulásánál megfigyeltük, hogy ezek dehidratálódásánál növekvő gyűrűtagszámmal egyre növekvő mértékben képződnek 1,3-átrendeződéssel kialakuló termékek (3. ábra). Míg az 1,1-bisz(hidroxi-metil)-ciklo-propán a jelentős gyűrűfeszülés miatt csak egyszerű gyűrűbővüléssel (1,2-átrendeződés) alakul át, addig az 1,1-bisz(hidroxi-metil)-ciklo-hexánnál az 1,3-átrendeződés – a reakciókörülményektől függően – jellemző reakcióvá válhat. Deutériummal megfelelő módon jelzett diol (1,1-bisz(dideutero-hidroxi-metil)-ciklo-hexán) átalakulása két termék esetén egyértelműen bizonyította az 1,3-hidridanion-vándorlás bekövetkezését (4. ábra).

Az 1,4- és 1,5-diolok jellemző és fontos átalakulása a gyűrűs éterek képződésével járó ciklodehidratálódás. Mihailovic néhány katalizátorral elvégzett munkája alapján ismert volt [8], hogy ez a folyamat sztereospecifikusan megy végbe. Munkánk során nagyszámú, külön-



4. ábra. Az 1,1-bisz(dideutero-hidroxi-metil)-ciklohexán dehidratálódása során 1,3-átrendeződéssel képződő termékek reakciútíja

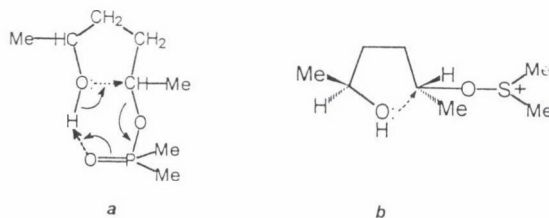


5. ábra. A *mezo*-2,5-hexándiol *trans*-2,5-dimetil-oxolánhoz vezető sztereo-specifikus ciklodehidratálódásának értelmezése

böző dehidratáló ágens felhasználásával általánosítottuk ezt a megfigyelést [9]. Sztereoizomer vegyületek (*rac*- és *mezo*-2,5-hexándiol) tanulmányozásával bizonyítottuk, hogy a folyamat során intramolekuláris S_N2 szubsztitúció eredményeként inverzióval képződnek a termékek. Ugyanez a megállapítás érvényes a Nafion-H-val és heteropolisavakkal lejátszódó ciklodehidratálódásra is [4, 9]. Ebből egyúttal az is következik, hogy ezekben az átalakulásokban nyílt karbokation átmeneti termékek általában nem játszanak szerepet (5. ábra).

Kivételt képeznek egyes Lewis savak és fémsók (pl. $AlCl_3$, $PdCl_2$, $RhCl_3$, $RuCl_3$), amelyek jelenlétében kismértékű racemizáció figyelhető meg, valamint a hexametil-foszforsav-triamid, amelynél egy (monohidroxi-vegyületeknél bizonyítottan képződő) köztitermék, gyűrűs átmeneti állapoton (6. ábra, *a*) keresztül lejátszódó, retencióval járó folyamat is valószínűsíthető. 96 %-os kénsav jelenlétében ugyanakkor majdnem teljes racemizáció történik, vagyis ilyenkor az egyik hidroxilcsoport gyors protonálódása nyílt karbokation képződéséhez vezet, amely értelemszerűen a gyűrűs éterek elegyét adja.

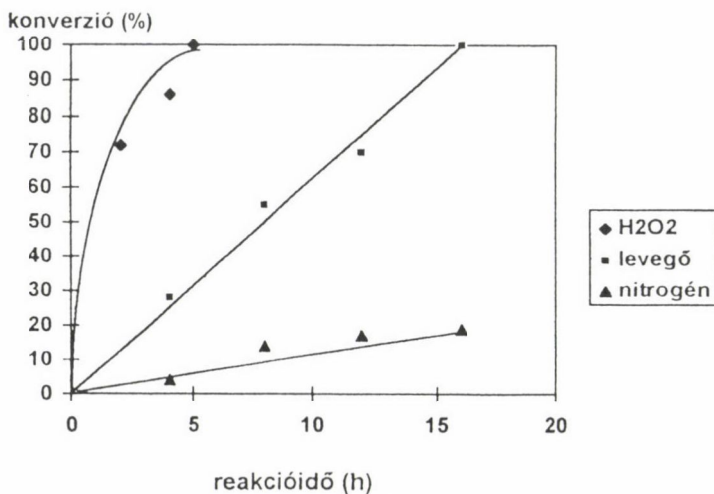
A dimetil-szulfoxid ismert tulajdonsága, hogy segítségével (nagy feleslegben alkalmazva) kiválthatók diolok dehidratálódási folyamatai. Felismertük azonban azt, hogy e folyamatok katalitikus mennyiségű reagenssel is egyszerűen, hasonló szelektivitással végrehajthatók [11]. A legjobb eredményeket 1,4- és 1,5-diolok ciklodehidratálódásában értük



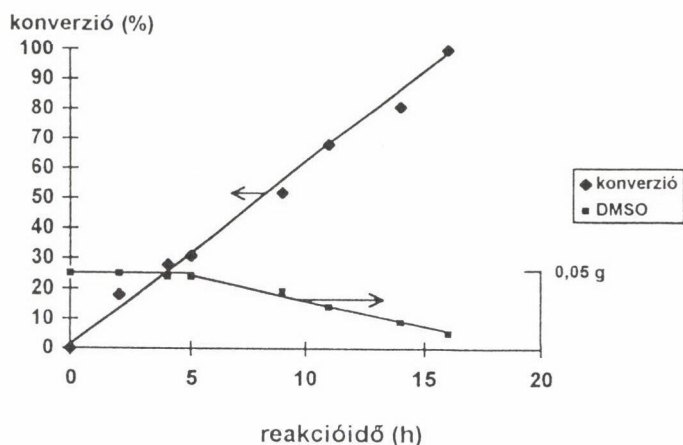
6. ábra. *a* A hexametil-foszforsav-triamid jelenlétében, retencióval lejátszódó ciklodehidratálódás gyűrűs átmeneti állapota
b Alkoxi-szulfóniumsó köztitermék a dimetil-szulfoxid jelenlétében lejátszódó ciklodehidratálódás során

el, amikor is a megfelelő gyűrűs éterek közel 100 %-os szelektivitással képződnek. E vizsgálatok során tettük azt az új felismerést, hogy ilyen körülmények között a dimetil-szulfoxid két módon fejt ki hatását. Egyrészt közvetlenül reagálva, sztöchiometrikus reagensként alkoxi-szulfóniumsót képez, és ezen a köztterméken (6. ábra, *b*) keresztül zajlik le a folyamat. Másrészt, mivel a levegő oxigénje és egyéb oxidálószerrek hatására a dimetil-szulfoxid erősen savas (pH=1-3) reakcióelegy képződése közben bomlik, ez az ismert savkatalizálta dehidratálódás révén vezet gyűrűs éterekhez. Az utóbbi reakció jelentőségét illusztrálja a 7. ábra, amelyen látható, hogy jelentős sebességkülönbség figyelhető meg akkor, ha a reakciót oxidálószer vagy levegő jelenlétében végezzük, ill. ha inert atmoszférában hajtjuk végre a folyamatot. A kétfajta dehidratálódásra vonatkozó további információt ad a 8. ábra is. A reakció kezdetén a sztöchiometrikus reakció jelentősebb, majd a dimetil-szulfoxid reakció-körülmények közötti bomlása jelentőssé válik és a savkatalizált dehidratálódás lesz a domináló folyamat.

Epoxidok jólismert átalakulása az elektrofil katalizátorok hatására lejátszódó gyűrűnyitási reakció (izomerizáció), amely átrendeződés eredményeként izomer oxovegyületek képződésével jár. Deutériummal jelzett sztereoizomer 2-fenil-3-metil-oxiránok vizsgálatával megállapítottuk, hogy ezek átalakulása során a gyűrűnyílás szelektíven a stabil benzilkation átmeneti terméken keresztül játszódik le [12]. Jelentős eltérések vannak azonban a homogén és heterogén fázisú átalakulásokban. A homogén közegben, BF_3 hatására lejátszódó izome-

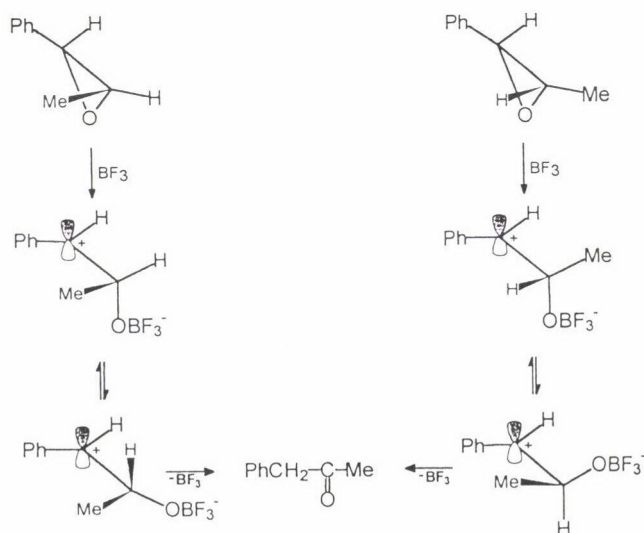


7. ábra. 2,5-Hexándiol reaktivitása dimetil-szulfoxid jelenlétében, különböző reakciókörülmények között

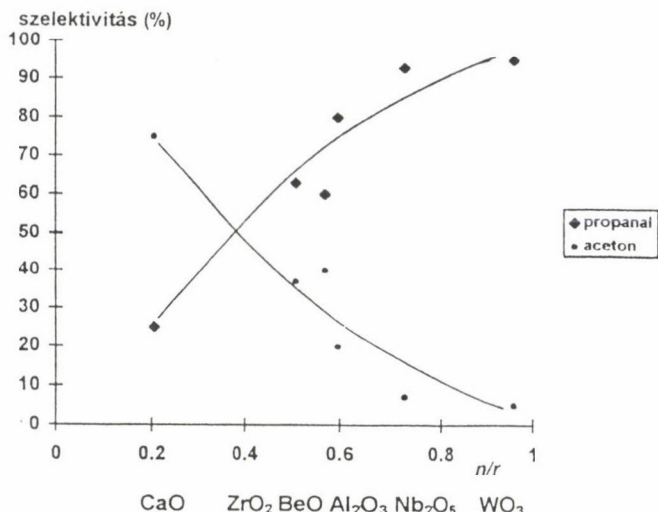


8. ábra. Dimetil-szulfoxid koncentrációváltozása a 2,5-hexándiol dehidratálódása során (reakcióhőmérséklet: 468 K)

rizációnál azt figyeltük meg, hogy a gyűrűnyitást csak hidridanion-vándorlás kíséri (ezért csak egy oxovegyület, 1-fenil-2-pro-panon keletkezik), és az izomerek átalakulásában lényeges különbség nem tapasztalható. Ez utóbbi megfigyelés azt jelenti, hogy a szén-szén kötés körüli rotáció gyors a hidridanion-vándorláshoz képest, és így mindkét izomernél lehetőség van a keton képződéséhez szükséges kedvező konformáció kialakulására (9. ábra).



9. ábra. Sztereoizomer 2-fenil-3-metil-oxiránok szelektív izomerizációja

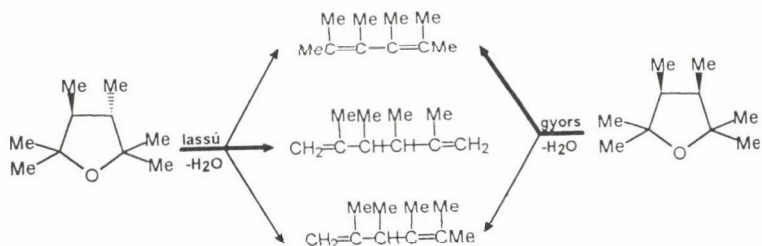


10. ábra. Metil-oxirán gyűrűnyitásának szelektivitása oxidkatalizátorokon (reakció-hőmérséklet: 573 K; n= formális töltés, r= ionrádiusz)

Ezzel szemben heterogén körülmények között, oxidkatalizátorokon (ZnO, Al₂O₃, WO₃) nem szelektív a folyamat, és a fenti keton és az izomer aldehid elegye képződik. A *transz*-izomer esetén a két oxovegyület mennyisége közel azonos, míg a *cisz*-vegyületből mindig a keton a főtermék. Ez a változás összhangban van azzal a feltételezéssel, hogy a gyűrűfelnnyílás egy felületi sav-bázis aktivcentrumpáron (koordinatív telítetlen fématom és oxigénion) történik, és egy kétszeresen kötött felületi átmeneti termék képződik. A termék-szelektivitást ebben az esetben a korlátozott rotáció, valamint a szubsztituensek és a felület közötti szterikus kölcsönhatások határozzák meg.

A szelektivitásban mutatkozó további érdekesség az, hogy az oxidokon az aldehid és a keton aránya jellemző módon függ a savas ill. bázikus centrumok erősségétől ill. viszonylagos mennyiségétől. Ezen az összefüggésen alapul az a módszer, amelyet oxidkatalizátorok jellemzésére dolgoztunk ki [13]. A metil-oxirán gyűrűnyitási szelektivitása alapján látható (10. ábra), hogy növekvő elektrofil jelleggel (növekvő formális töltés/ionrádiusz aránnyal) növekszik a propanal/acetone arány, amelynek meghatározása így tehát lehetőséget ad oxidkatalizátorok elektrofil tulajdonságainak jellemzésére és összehasonlítására.

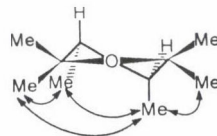
Új ismereteket szereztünk nagyobb tagszámú gyűrűs éterek (oxolánok és oxánok) dehidratálódásának mechanizmusáról és sztereokémiájáról [14, 15]. Következtetéseink kiindulási alapja az a lényeges különbség volt, amit *rac*- és *mezo*-2,2,3,4,5,5-hexametil-oxolán diének-



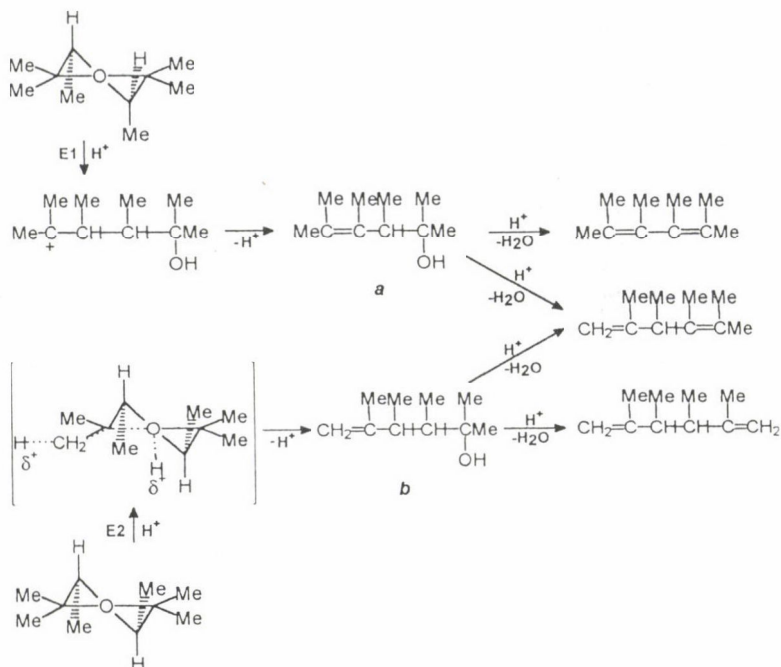
11. ábra. Sztereoizomer 2,2,3,4,5,5-hexametil-oxolánok dehidratálódása

hez vezető, γ -alumínium-oxidon lejátszódó dehidratálódása során az izomerek átalakulásaiban megfigyeltünk: a racém vegyület lassú reakcióban főtermékként nemkonjugált diént adott, míg a *mezo*-izomer reakciója sokkal gyorsabban ment végbe, és konjugált diénhez vezetett (11. ábra).

Más, megfelelően szubsztituált oxolán- és oxánszármazékok, valamint alkalmasan választott egyéb vegyületek (alkoholok és dialkiléterek) különböző reakciókörülmények közötti összehasonlító vizsgálata (dehidratálódás heterogén fázisban γ - Al_2O_3 -on, NaX zeoliton, BPO_4 -on, ill. homogén fázisban hangyasav jelenlétében), és a fenti izomerek konformációanalízise alapján az alábbi következtetésekre jutottunk. A *mezo*-izomer gyors átalakulása és a konjugált dién főtermék képződése, valamint a molekulában meglévő, a metilcsoportok között fellépő térbeli kölcsönhatások következtében kialakuló jelentős gyűrűfeszülés (12. ábra) azt valószínűsíti, hogy a gyűrűfelnyílási reakció E1 mechanizmus szerint megy végbe, és ennek eredményeként képződik a termodinamikailag stabilabb olefinkötés (13. ábra). A racém vegyület jóval kisebb reakciókészsége összhangban van a kisebb gyűrűfeszüléssel, s ez E2 mechanizmusú, azaz szinkron folyamatban lejátszódó gyűrűfelnyílást valószínűsít. A 2-es helyzetű metilcsoportok bármelyik hidrogénjének antielimináció szerinti koncertikus hasadásához szükséges konformáció a metilcsoportok szabad rotációja eredményeként könnyen kialakulhat, s így itt terminális olefinkötés képződik. A diénképződés szelektivitása lényegében már ebben az első, gyűrűnyitási lépésben eldőltnek tekinthető. A képződött telítetlen alkoholok vízvesztése ugyan már lényegileg azonos mechanizmussal megy végbe, de az olefinkötés befolyásolja a második szén-szén kettős kötés



12. ábra. A *mezo*-2,2,3,4,5,5-hexametil-oxolán metilcsoportjai között fellépő sztérikus kölcsönhatások



13. ábra. Sztereoizomer 2,2,3,4,5,5-hexametil-oxolánok dehidratálódásának reakcióútjai

kialakulását. Az **a** telítetlen alkohol átalakulásánál lényegében a konjugációra való törekvés a döntő tényező, míg **b** dehidratálódásánál mindhárom izomer dién képződik. A főtermék kialakulása a Hofmann-szabállyal van összhangban, vagyis a leszakadó hidrogének relatív savassága befolyásolja az olefinkötés helyzetét.

Fentiek alapján a sztereoizomer oxolánok dehidratálódási folyamataiban nem a reakció-körülmények jelentik a döntő tényezőt, hanem a kiindulási vegyületek térszerkezete az a faktor, mely a reakcióirányokat és az izomerek reaktivitását befolyásolja.

Irodalom

1. (a) **Bartók, M., Molnár, Á.**, in: S. Patai (Ed.): The Chemistry of Functional Groups, Supplement E, Wiley, Chichester, 1980, Chapter 16, pp. 721-760.
(b) **Molnár, Á.**, in: S. Patai (Ed.): The Chemistry of Functional Groups, Supplement E2, Wiley, Chichester, Chapter 18, 1993, pp. 937-1025.
2. **Molnár, Á., Bucci, I., Bartók, M.**, in: M. Guisnet, J. Barrault, C. Bouchoule, D. Duprez, C. Montassier, G. Pérot (Eds.): Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals (Studies in Surface Science and Catalysis, Vol 41). Elsevier, Amsterdam, 1988, p 203.
3. **Bucci, I., Molnár, Á., Bartók, M., Olah, G.A.**: Tetrahedron, 50, 8195 (1994).

4. Török, B., Bucsi, I., Beregszászi, T., Kapocsi, I., Molnár, Á.: *J. Mol. Catal.*, (közlésre elfogadva).
5. Molnár, Á., Bucsi, I., Bartók, M.: *Acta Phys. et Chem. Szeged*, *31*, 571 (1985).
6. Bucsi, I., Molnár, Á., Bartók, M.: *Proc. 6th Int. Symp. Heterogeneous Catal.*, Sofia, 1987, Part 2, p. 158.
7. Molnár, Á., Bucsi, I., Bartók, M.: *Tetrahedron*, *48*, 4929 (1992).
8. Mihailovic, Lj., Gojkovic, S., Cvekovic, Z.: *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 2460 (1972).
9. Molnár, Á., Felföldi, K., Bartók, M.: *Tetrahedron*, *37*, 2149 (1981).
10. Bucsi, I., Molnár, Á., Bartók, M., Olah, G.A.: *Tetrahedron*, *51*, 3319 (1995).
11. Molnár, Á., Bartók, M.: *Helv. Chim. Acta*, *64*, 389 (1981).
12. Molnár, Á., Bucsi, I., Bartók, M., in: M. Guisnet, J. Barrault, C. Bouchoule, D. Duprez, G. Pérot, R. Maurel, C. Montassier (Eds.): *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals II* (Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 59). Elsevier, Amsterdam, 1991, p. 549.
13. Molnár, Á., Bucsi, I., Bartók, M., Resofszki, G., Gáti, Gy.: *J. Catal.*, *129*, 303 (1991).
14. Bartók, M., Molnár, Á.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 89 (1985).
15. Molnár, Á., Bartók, M.: *Tetrahedron*, *43*, 131 (1987).

ELŐADÁSOK

ÉLELMISZERFEHÉRJE KUTATÁS EREDMÉNYEI ÉS HELYZETE*

LÁSZTITY RADOMIR, GELENCSÉR ÉVA¹, SARKADI LÍVIA.²

¹ Budapesti Műszaki Egyetem, Biokémiai és Élelmiszertechnológiai Tanszék;

² Központi Élelmiszeripari Kutató Intézet

A fehérjék kulcsszerepe a táplálkozásban érthetővé és indokolttá teszi a fehérjekutatás fontos helyét az élelmiszertudományi kutatásokon belül. Magyarországon, mint jelentős élelmiszertermelő országban az élelmiszeripari és ezen belül az élelmiszerfehérje kutatás jelentős múltra tekint vissza, fenntartásának és továbbfejlesztésének fontossága ma sem vitatható. A Magyar Tudományos Akadémia és a Földművelésügyi Minisztérium közös védnökségével létrejött Komplex Élelmiszertudományi Bizottság keretében működő Élelmiszerfehérjekémiai Munkabizottság időszakonként – célkitűzéseinek megfelelően – áttekinti a hazai, téma területébe vágó kutatások eredményeit, helyzetét, értékelve azokat és javaslatokat téve a következő időszakra vonatkozóan. Ezen írás keretében az utóbbi 10 év (1985-1995) kutatási tevékenységét tekintjük át, annak tapasztalatait összegezve, támaszkodva a különböző intézményektől kapott információkra, illetve a megjelent publikációkra. Ha a kutatás egészét a publikációkon keresztül vizsgáljuk, akkor megállapítható hogy az elmúlt tíz évben közel ötszáz közlemény jelent meg a hazai és külföldi tudományos folyóiratokban. Öröndetes a publikációk jelentős száma és különösen az, hogy egyre gyakrabban találkozunk magyar szerzők cikkeivel rangos nyugati tudományos folyóiratokban, illetve hazai angol nyelvű kiadványokban (Acta Alimentaria, Acta Agronomica, Periodica Polytechnica, Cereal Research Communications) és néhány világszerte ismert könyv is megjelent külföldi kiadónál [1, 2, 3, 4]. A publikációk számában még nem tükröződik a hazai kutatás finanszírozási nehézségei következtében bekövetkezett visszaesés. Ennek valószínű oka a nemzetközi kapcsolatok, külföldi tanulmányutak terén a rendszerváltást követően bekövetkezett nagymértékű fejlődés, a publikációs lehetőségek kiszélesedése.

* Élelmiszerfehérjekémiai Munkabizottsága által végzett felmérés alapján készült anyag.

A fehérjék frakcionálása mind a kutatómunka, mind sok gyakorlati feladat megvalósítása szempontjából lényeges lehet. A leghatékonyabbnak a jelenleg ismert technikák közül valóban a kétdimenziós gélelektroforézis technika (SDS és IEF) bizonyult, amely akár 10^{-15} mol mennyiségben jelenlevő fehérjét elválaszthat észlelhetően megjelenő folt formájában és többszáz fehérje egy lapon történő elválasztását is lehetővé teszi. Ugyancsak hatékony elválasztás érhető el a reverz fázisú nagyhatékonyságú folyadékkromatográfiával és kapillár elektroforézissel. Bár mindkét technikát ismerik hazai kutatóink (részben külföldi tanulmányútjaik során végzett kutatásaiknál alkalmazták) [13, 14], a hazai műszerberendezés nagyon korlátozott lehetőségei ilyen irányú jelentősebb munka hazai végzését nem, teszik lehetővé.

A fehérjevizsgálatoknál alkalmazott technikák közül az utóbbi időben tapasztalható az immuntechnika térhódítása. Különösen vonatkozik az egyes specifikus fehérjék azonosítására, kimutatására, esetleg mennyiségi meghatározására. Országunkban a KÉKI kutatói foglalkoznak az immuntechnika egyes fehérjevizsgálati alkalmazási lehetőségeivel [15, 16].

2. Élelmiszerekben előforduló fehérjék eloszlásának, összetételének, szerkezetének vizsgálata

A növényi fehérjék közül az elmúlt időszakban is a gabonafehérjék vizsgálata foglalta el az első helyet. Ez érvényes mind világméretekben, mind Magyarországon. Az aminosav összetételi adatok pontosításán és bővítésén kívül az előzőekben említett elválasztástechnikai fejlődés lehetővé tette a gabonafehérjék (elsősorban a búza-fehérjék), illetve azok komponenseinek részletesebb vizsgálatát. E kutatások egyik fő célja azon feltételezett összefüggések felderítése, amelyek a sikerfehérjekomponensek eloszlása és a búza sütőipari minősége között állnak fenn. A korábban, a gliadin-frakció vizsgálatára összpontosító kutatás után az elmúlt időszakban a nagy molekulatömegű, glutenin-frakció alegységeinek tanulmányozására terelődött a fő figyelem. Az elsősorban a Budapesti Műszaki Egyetem Biokémiai és Élelmiszertechnológiai Tanszékén, a Gabonatermesztési Kutató Intézet, az MTA Mezőgazdasági Kutató Intézetében és a Kertészeti és Élelmiszeripari Egyetem Főiskolai Karán (Szeged) végzett kutatások igazolták a Magyarországon termesztett búza-fajták és egyes nagy molekulatömegű alegységek fontos szerepét a minőség kialakításában [17, 18]. Új törekvés a kisebb mértékben tanulmányozott kis molekulatömegű glutenin-alegységek szerepének tisztázására irányuló vizsgálatok megkezdése [19]. Öröndetes, hogy ezen és más területeken is tovább fejlődött a mezőgazdasági, élelmiszeripari és oktatási-kutatási csoportok együttműködése. Várható, hogy a közös kutatások eredményeképpen egy sor olyan eredmény születik, amelyeket mind a nemesítők (termesztők), mind a minőség-vizsgálók és feldolgozók hasznosítani tudnak

A mezőgazdasági kutató intézetek a Budapesti Műszaki Egyetemmél, a Kertészeti és Élelmiszeripari Egyetemmél, a Pannon- (Keszthely) és a Gödöllői Agrártudományi Egye-

temmel együttműködve folytatták azokat a kutatásokat, amelyek az agrotechnikai tényezők hatását tanulmányozzák a gabonák fehérje-hozamára, a fehérjefrakciók eloszlására, valamint az aminosav összetételre [20, 21].

A többi gabonaféleség fehérjéinek kutatása világszerte erős fejlődést mutat, különösen a kukorica és a rizs vonatkozásában. Nálunk ellenkező irányú volt a változás, mivel a korábban támogatott kukoricafehérje kutatás jelenleg gyakorlatilag megállt, ha nem számítjuk a fehérje- és aminosavösszetételi adatok gyűjtését a készülő adatbank számára. A kukorica nagy jelentősége a hazai mezőgazdasági termelésben indokoltá tenné megfelelő anyagi támogatás biztosítását ezen kutatási terület részére.

Az olajosmagvak és ezen belül különösen a szója- és napraforgófehérjék, továbbá egyes hüvelyes magvak fehérjéinek kutatása a fehérjekoncentrátumok és izolátumok előállítására, hasznosítása irányába tolódott el. Ezért ezzel a témakörrel az 5. és 6. alfejezetben foglalkozunk részletesebben.

A gyümölcs- és zöldségfehérjék, valamint egyéb növényi fehérjék kutatása alárendelt szerepet játszik. A korábban, e levélfehérjékkel kapcsolatosan folyt kutatások gazdaságossági problémák miatt, támogatás hiányában gyakorlatilag teljesen leálltak.

Az állati fehérjék közül az élelmiszerfehérjéken belül a hús- és tejfehérjék érdemlik a legtöbb figyelmet. Ez tükröződik a kutatásban is. Amerikai, francia és sok más ország kutatásai nyomán teljesen sikerült felderíteni a kazeinkomplex szerkezetét, megismerni a komplexet alkotó alegységek összetételét és szerkezetét. Az izomszövet működésével kapcsolatos alapkutatások, amelyek nem élelmiszeripari kutatási intézményekben folynak és elsősorban biológiai, molekuláris biológiai, fiziológiai jellegűek, egészen rendkívüli részletességgel derítették fel az izomszövet struktúrális fehérjéinek sajátosságait. A hazai élelmiszeripari kutatóhálózat nem foglalkozik ilyen jellegű alapkutatással, azonban hasznosítja az ismereteket a feldolgozás közben bekövetkező változások molekuláris szintű magyarázatához, a technológiai folyamatok korszerűsítéséhez.

Számottevő munka folyt a marha-, sertés-, valamint baromfihúsok aminosav-összetételére vonatkozó adatbázis korszerűsítése és bővítése érdekében a Központi Élelmiszeripari Kutató Intézetben, a Kertészeti és Élelmiszeripari Egyetem Élelmiszeripari Főiskolai Karán (Szeged), a Budapesti Műszaki Egyetem Biokémiai és Élelmiszeripari Technológiai Tanszékén és az Országos Élelmezés- és Táplálkozástudományi Intézetben. A baromfiipari hulladékok hasznosításával összefüggésben felmerült problémák egy ideig elősegítették a tollfehérjékkel kapcsolatos kutatásokat [22, 23].

A hús-, illetve tejfehérjékkel összefüggő egyéb kutatásokra még a biokémiai- és technológiai kutatásokkal foglalkozó alfejezetben fogunk visszatérni.

A mikrobiológiai eredetű fehérjék közül Magyarországon az élesztőfehérjékkel foglalkoztak és foglalkoznak a legbehatóbban, elsősorban a KÉKI-ben. Ezek részben ezen fehérjék aminosavösszetételével, frakcionálásával, tisztításával (nukleinsavmentesítés) foglalkoz-

nak, másrészt közvetlen élelmiszcélú hasznosításukkal és biokémiájukkal. Utóbbiakról külön alfejezetben adunk áttekintést.

Ezen alfejezeten belül külön tárgyaljuk azokat a zömmel növényi fehérjéket, amelyeket új élelmiszerfehérje források címen is szoktunk összefoglalni. Ebben a vonatkozásban az utóbbi időszakban jelentős kutatás folyt az országban, elsősorban a Budapesti Műszaki Egyetem Biokémiai és Élelmiszertechnológiai Tanszékén és a központi Élelmiszeripari Kutató Intézetben (az élelmiszerfehérjekémiai tárgyú publikációk 70%-át ez a két intézmény jelentette meg), de más intézményekben (Országos Élelmezés- és Táplálkozástudományi Intézet, Növényolajipari Kutató Intézet, Kertészeti és Élelmiszeripari Egyetem) is. A kutatás terjedelmét jól jellemezhetjük azzal, hogy felsoroljuk a vizsgált fehérjeforrásokat: szója babfélések, borsó, csillagfűrt, görögszéna, gabonacsírák (búza, rozs, árpa, kukorica, rizs), paradicsommag, tökmag, uborkamag, dinnyemag, mangómag, barackmag, amarant, élesztő stb. A kutatások témakörei elsősorban a koncentrátum és izolátum előállítás, az aminosavösszetétel és táplálkozástani érték, a technofunkcionális sajátosságok, a lehetséges élelmiszeripari felhasználás [24-30].

Az összegyűlt adatok néhány érdekes általánosító megállapításra adnak lehetőséget a növényi tartalékfehérjékkel kapcsolatban. A tartalékfehérjék két fő típusba sorolhatók. A gabonafehérjékre jellemzőek a nehezen oldható diszulfid hidakkal és más másodlagos kötésekkel kialakult nagy molekulatömegű, térháló képzésre kiválóan képes fehérjetípusok. A hüvelyesek, olajosmagvak tartalékfehérjei jellegzetes, globuláris alegységekből felépülő negyedleges szerkezetet mutatnak vízben, illetve sóoldatokban jól diszpergálhatók. Aminosavösszetételüket tekintve a gabonafehérjéket a kén tartalmú aminosavak kis mennyisége jellemzi. Ezért az egyoldalúan lizintartalom növelésre irányuló nemesítési stratégia mindenképpen ki kell egészüljön a kén tartalmú aminosavak (elsősorban a metionin) arányának növelésére irányuló törekvéssel.

3. Biokémiai, molekuláris biológiai kutatások

A biokémia területén elért rohamos fejlődés ösztönzően hatott az élelmiszerfehérjékkel kapcsolatos kutatásokra is. A hazai érdeklődést jól jelzi, hogy az utóbbi 10 évben megjelent publikációk kb. 20 %-a ebben a témakörben született. Az első eredmények közül említhetjük meg a búza, majd más gabonák és egyéb magvak biokémiai bázison (fehérjék, enzimek gélelektroforézises spektruma) történő azonosítását (Gabonatermesztési Kutató Intézet, Budapesti Műszaki Egyetem), azonosítási katalógus megjelentetését [31]. A MTA Agrártudományi Kutató Intézete és a Budapesti Műszaki Egyetem együttműködésével folytatott, OTKA által is támogatott kutatás tette lehetővé a szárazságtűrés (ozmotikus stressz) befolyásolásában szerepet játszó kromoszóma azonosítását, egyes aminok marker-szerepének megállapítását [32-34]. A rekombináns géntechnikának a búzafehérjék minőségjavítását

célzó munka keretében történő alkalmazását célzó kutatások [57] (amelyekben az Eötvös Loránd Tudományegyetem Növényélettani Tanszéke is bekapcsolódott a BME Biokémiai és Élelmiszertechnológiai Tanszéke mellett) megkezdtek a kezdeti stádiumban, mivel nem sikerült eddig megfelelő anyagi támogatáshoz jutni. Ezen nem tudott döntően segíteni a külföldi kutatókkal kialakult szerény kooperáció sem. Egyenlőre ugyancsak nem sikerült szponzort találni a PSE húsok kialakulásában szerepet játszó genetikai tényezők kutatásához a kecsegtető kezdeti eredmények ellenére sem.

A tartalék búzafehérjék (sikerfehérjék) szintézisének dinamikáját tanulmányozzák GATE-BME kooperációban (OTKA támogatással) az Optimális fajtaválaszték és aratási időpont objektívebb megválasztása érdekében [35-37].

A húsbiokémiai kutatások közül megemlíthjük a citoplazmatikus és mitokondriális izomszöveti enzimek vizsgálatát, amely többek közt a rövid idejű fagyasztás utáni felolvasztott húsok friss hústól történő megkülönböztetését lehetővé tevő módszer kidolgozásához vezetett. Ugyanis kimutatták, hogy a fagyasztás során mindig sérülő mitokondrium-membránok miatt a fagyasztott, majd felengedett hús préslevében mindig kimutathatók egyes, csak a mitokondriumban előforduló enzimek.

A szöveti enzimek területén folyt kutatások közül megemlíthjük az alma tárolása során bekövetkező enzimaktivitás változások tanulmányozását (BME-KÉE Kecse-méti Főiskolai Kara), valamint a búza csírázásával kapcsolatos kutatómunkát. Érdekességként említjük meg, hogy a csírázás kezdeti szakaszát, amelynek észlelése nehézséget okoz, a kutatás szerint NIR illetve NIT technikával követni lehet.

Az élelmiszer-feldolgozásban szerepet játszó élesztők biokémiájával kapcsolatban kiemelhető a KÉKI Biokémiai Osztályán folyó munka, amely egyrészt az élesztők proteázainak, a „heat shock” fehérjék kutatására irányul, másrészt nemzetközi program keretében (együttműködő: International Center for Genetic and Biotechnology = ICGEB, Trieszt) rekombináns technika alkalmazásával új, metioninban gazdag élesztő kialakítását célozza.

4. Fehérjék változása a tárolás és feldolgozás során

Míg az előző időszakban a fő kutatási témák között a hús (izomszövet) vágás utáni változásai, a tejfehérjék alvadás közbeni átalakulásai és az élelmiszerekben lezajló Maillard-típusú reakciók tanulmányozása szerepelt, addig a most áttekintett kutatásokon belül egyes új technológiák (extrúzió, dielektromos hevítés, sugárzásos tartósítás) fehérjékre kifejtett hatása képezte elsősorban a vizsgálatok tárgyát.

Az új fehérjeforrások felhasználási lehetőségeinek vizsgálata, a koncentrátumok és izolátumok előállítása változatlanul aktuálissá tette a lúgos közegben végbemenő változások követését, a szénhidrátartalmú élelmiszereknél a fehérje-szénhidrát kölcsönhatások kutatását. Az előzőekben vázolt munka hozzájárult egyes technológiák fejlesztéséhez és az új

termékek táplálkozási értékének megbízhatóbb megállapításához. Gyártás-, illetve gyártmányfejlesztési eredményeket hozott az emulgeálószer-fehérje kölcsönhatás tanulmányozása a tésztakéskészítmények gyártásakor [38].

Nemzetközi együttműködéssel (Németország-KÉKI-BME) folyik a biogén aminosavak felhasználásával kapcsolatos kutatás egyes élelmiszerek feldolgozása során. Ezek a kutatások is [58] hozzájárulnak élettanilag kedvezőbb sajátságú élelmiszerek előállításához. A kis biogén-amin tartalmú sörök gyártástechnológiájának fejlesztése ipari és OMFB támogatással folyik.

Az új fehérje nyersanyagokból készült koncentrátumok felhasználásával összefüggésben mind alapvető jelleggel, mind kísérleti laboratóriumi (félüzemi) jelleggel, folynak munkák. Többek között sütőipari, tésztaipari, húsipari termékek, bébiételek, extrudált termékek dúsításával fűgnek össze ezek a munkák [39-43].

A fehérjék funkcionális sajátságaival, a fehérjekezelések fizikai kémiájával kapcsolatos kutatások eredményeit a 6. alfejezetben összegezzük. Ugyancsak ezen alfejezet keretében tekintjük át a fehérjék módosítását, sajátságaik irányított megváltoztatását célzó kutatások eredményeit is.

5. Fehérjék táplálkozástani értéke, antinutritív faktorok, fehérje allergia

Bár az élelmiszerfehérjék táplálkozástani értékével kapcsolatban már a korábbi időszakban is számottevő kutatás folyt és több elméleti, módszertani eredmény született, amelyeket nemzetközi szinten is értékelték. Az elmúlt tíz évben is jelentős figyelem fordult ezen témakör felé is. Részben módszertani fejlesztés folyt, részben pedig egy sor új fehérjeforrás biológiai értékét, emészthetőségét határozzák meg, ami az adatbázis bővítését tette lehetővé. Az adatbázis felhasználható az élelmiszerek fehérjedúsítását, új fehérjealapú élelmiszerek előállítását célzó gyártmányfejlesztési munkában.

A táplálkozástani érték megítélése szempontjából fontos antinutritív komponensek kutatása az utóbbi években jelentősen bővült. Ez egyrészt az élelmiszerminőséggel kapcsolatos szigorú követelmények következménye, másrészt a fehérje izolátumok, koncentrátumok, új típusú fehérjék bővülő mértékű vizsgálatára, felhasználására vezethető vissza. A legtöbb munka a szója (és más hüvelyesek) tripszininhibitorainak vizsgálatával kapcsolatos (OÉTI, KÉKI, BME), de figyelmet szenteltek a fitinsav-fehérje kölcsönhatásoknak [44] a repce goitrogén komponenseinek, valamint a növényi agglutininek, valamint lektinek tanulmányozásának. A munka eredményeként a nyersanyagok, készítmények megbízhatóbb minősítése végezhető el és az élelmiszerkezelésszügyi előírások pontosítása [45, 46, 47].

Viszonylag új és több szempontból is érdekes problémakör a fehérjeallergiák kérdése. Orvosi szempontból az allergiás panaszokkal megjelenő páciensek növekvő száma, az élelmiszerkezelésszügy, élelmiszerbiokémikus részéről az allergén-mentes vagy csökkent allergenici-

tású élelmiszerek előállítása jelent kihívást. A KÉKI és egyes kórházak együttműködésével folyó kutatómunka eredményei azt mutatják, hogy többek között egyes fehérjék (pl. tejfehérjék) enzimikus módosításával az allergén hatás csökkenthető, illetve kiküszöbölhető [4849].

6. Fehérjék funkcionális sajátságai és azok módosítása. Fehérjeredszerek vizsgálata

A fehérjék táplálkozási értékük mellett nagymértékben befolyásolják a fehérjetartalmú élelmiszerek fizikai, fizikai-kémiai sajátságait is. Erre a tényre, valamint a fehérje izolátumok és koncentrátumok növekvő felhasználására vezethető vissza a fehérjék technofunkcionális sajátságaival összefüggő kutatások nagymértékű bővülése az utóbbi években.

E munka eredményeképpen számos módszertani fejlesztés következett be. Ezek közül példaként említjük meg a fehérjék habképző sajátságainak konduktometriás alapon történő mérését [50, 51]. Egy sor fehérjekészítmény technofunkcionális sajátságait határozzák meg, amelyek a potenciális felhasználóknak nyújtanak megfelelő tájékoztatást.

Megkezdődtek azok az alap kutatások is, amelyek a fizikai sajátságok és a kémiai szerkezet közötti összefüggések bővebb megismerését célozzák. Így többek között vizsgálták a molekulatömeg, molekulaalak, felületi hidrofobicitás szerepét. Kémiai módosítások (pl. acilezés) hatására bekövetkező változásokat tanulmányozták. Az enzimikus módosításokkal főleg a KÉKI munkatársai foglalkoztak, bizonyítva, hogy a hidrolízis, illetve a plasztein reakció alkalmazásával nem csak a táplálkozási érték, de a technofunkcionális sajátosságok is befolyásolhatók. Az előzőekben vázolt kutatások hozzájárulhatnak az irányított sajátosságú fehérjék (pl. hőstabilis, fagyástűrő stb.) előállításának ipari méretű megvalósításához [52-55].

Az alap kutatások egyik fontos területe a fehérjeredszerek fizikokémiájának, termodinamikájának kutatása. A főleg a BME Biokémiai és Élelmiszertechnológiai Tanszékén folyó kutatások olyan témakörökkel foglalkoznak, mint a fehérje-fehérje kölcsönhatás, fehérjetartalmú ternér rendszerek fázisegyensúlyai, termodinamikai inkompatibilitás, gélrendszerekben előforduló szerkezeti inkompatibilitás [56].

Tanulmányozzák a hődenaturálódás mechanizmusát, a termotrop gélképződés folyamatát.

7. Egyéb kutatások

Az egyéb kutatások közül megemlíthetjük az élelmiszerfeldolgozásban alkalmazott egyes enzimek vizsgálatát. Többek között amilázok, glükóamilázok, glükóz-oxidáz, lipáz, xilanáz, tormaperoxidáz, alkálikus proteázok alkalmazásával, aktivitásuk vizsgálatával kapcsolatos kutatásokra került sor.

Befejezésül köszönjük ezúton is az adatgyűjtésben segítséget nyújtó intézmények (elsősorban KÉE-Szeged, KÉKI, BME BÉT) és kollégák munkáját.

Összefoglalás

Az 1958-1995 közötti magyarországi élelmiszerfehérje kutatást a biokémiai, molekuláris biológiai, továbbá az új fehérjeforrásokkal összefüggő kutatások súlyának jelentős növekedése jellemezte a hagyományosan jellemező analitikai, elválasztástechnikai kutatások mellett. A közel 500 publikáció (könyvek, folyóiratcikkek) hazai és külföldi lapokban, valamint azok idézettsége jelzi a kutatómunka eredményességét. Az utóbbi évek pénzügyi nehézségei folytán csökkent a kutatók száma és több ígéretes alapkutatási téma finanszírozását nem sikerült megoldani.

Summary

The period from 1985 to 1995 is characterized by an increase of research work connected with biochemistry and molecular biology of food proteins and also by intensive research of new food protein sources. The investigation in protein analysis and separation techniques played also a significant role.

The about 500 publications (books and journals) in Hungarian and foreign journals and their citations confirm the success of research work. Financial difficulties of research staff and unsolved problems in financing the basic research.

Irodalom

1. **Lásztity R.:** The Chemistry of Proteins, CRC Press Inc., Boca Raton, 1984.
2. **Halász A.-Lásztity R.:** Use of yeast biomass in food production, CRC Press, Inc., Boca Raton, 1991.
3. **Lásztity R.-Békés F.:** Gluten Proteins, World Scientific, Singapore, 1987.
4. **Lásztity R.-Hidvégi M.:** Amino acid composition and biological value of cereal proteins, Reidel Publ. Co., és Akadémiai Kiadó, Dordrecht, Budapest, 1985.
5. **Salgó A.:** Industrial use of the infrared food analyzer for quality control in corn germ processing, *In focus*, 17, 18-21, 1993.
6. **Kaffka K.-Martin A. P.:** Attempts to determine protein, fat and moisture in „animals protein meat” by the NIR technique, *Acta Alimentaria*, 14, 309-318, 1985.
7. **Kaffka K.:** NIR technology for food qualification, *J. of Food Physics*, Supplement Part. 1., 1994, pp.
8. **Váradi M.-Tóth Á.:** A NIR/NIT spektroszkópia alkalmazása az élelmiszerminősítésben, *Élelmiszervizsgáló Közlemények*, 36, 209-218, 1990.
9. **Pintér Szakács M.-Molnár Perl, J.:** Determination of tryptophan in unhydrolyzed food and feed stuffs by the acid ninhydrin method, *J. of Agric. Food Chem.*, 38, 720-726, 1990.
10. **Simonné Sarkadi L.-Szerző Zs.:** Cisztein meghatározási módszerek tanulmányozása. *Élelmiszervizsgáló Közlemények*, 31, 203-207, 1985.
11. **Csapó J.-Csapóné Kiss Zs.:** Takarmányok és élelmiszerek cisztintartalmának meghatározása sa cisztein formában. A redukció mint a cisztinmeghatározás hibaforrása. *Élelmiszervizsgáló Közlemények*, 32, 224-233, 1986.
12. **Csapó J.-Penke B.-Csapóné Kiss Zs.:** D és L-aminosavak elválasztása és meghatározása ioncserés oszlopkromatográfiával diasztereoizimer formájában, *Élelmiszervizsgáló Közlemények*, 35, 201-208, 1989.
13. **Glanzler K.-Greeve K. S.-Cohen A. S.-Karger B. L.-Guttman A.-Cooke N.** High performance capillary electrophoresis of SDS-Protein complexes using transparent polymer networks, *Anal. Chem.* 64, 2665, 1992.
14. **Ganzler K.:** Fehérjék méret szerinti elválasztása kapilláris elektroforézissel, *Kandidátusi értekezés*, 1992.
15. **Gelencsér É.-Ferentzi Cs.:** Immunanalitikai módszerek alkalmazása az élelmiszervizsgálólatokban, *Élelmészeti Ipar*, 43, 406-410, 1989.
16. **Aubrecht E.-Molnár M.-né:** A hajdina liszt prolamin tartalmának vizsgálata ELISA módszerrel, *Élelmészeti Ipar*, 48, 322-334, 1994.

17. Kárpáti M.-Lásztity R.-Kuróczay L. G.-Czirák L.: Relationship between high molecular weight subunits of gluten and bread-making quality of Hungarian wheats. In: Gluten Proteins, W. Bushuk and R. Tkachuk, Eds., AACC Publ., St. Paul, 1991. pp. 663-665.
18. Örsi F.-Pallaginé Bánfalvy E.-Lásztity R.: RAnalysis of dependence between flour quality and electrophoretic protein spectrum, *Acta Alimentaria*, 14, 49-58, 1985.
19. Kárpáti M.: Investigation of LMW gluten subunits *Acta Alimentaria*, 24, 1995 (megjelenés alatt).
20. Lásztity R.-Varga J.-Örsi F.: The effect of the fertilizers on the protein distribution and technological quality of wheat. In: Gluten Proteins, Graveland A.-Moonen I. G. H., Eds. TNO Wageningen, 1985, pp. 69-80.
21. Lásztity R.-Lásztity B.-Hidvégi M.-Sarkadi L.: Effect of fertilizers on yield protein content and amino acid composition of winter cereals, *Periodica Polyt.*, 36, 25-42, 1992.
22. Salgó A.-Békés F.-Major J.-Tóth Á.: Baromfi hulladéktoll közvetlen hasznosítása. Baromfitenyésztés, Különszám, 1987, pp. 10-18.
23. Békés F.-Salgó A.: Baromfitoll feltárása és hasznosítása takarmányokban. Baromfitenyésztés, Különszám, 1987, pp. 29-36.
24. Mansour E. H.-Dworschák E.-Lugosi A.-Gaál Ö.-Barna É.-Gergely A.: Nutritive value of pumpkin (*Cucurbita pepo* kakis 35) seed products. *J. Sci. Food Agric.*, 61, 73-78, 1993.
25. Mansour E. H.-Dworschák E.-Lugosi A.-Gaál Ö.-Barna É.-Gergely A.: Effect of processing on the antinutritive factors and nutritive value of rapeseed products, *Food Chemistry*, 47, 247-252, 1993.
26. Vásárhelyiné Perédi K.: Napraforgó fehérje gyártásfejlesztésének minőségi vizsgálata, *Technika*, 38, 29, 1994
27. Lásztity R.-Abd El Samei M. B.-El Shafei M.: Biochemical studies on some non conventional sources of proteins. Part 1. Tomato seed and peels, *Die Nahrung*, 30, 215-220, 1986.
28. Lásztity R.-Abd El Samei M. B.-El Shafei M.: Biochemical studies on some non conventional sources of proteins. Part 2. Cucurbitaceae seeds, *Die Nahrung*, 30, 621-626, 1986.
29. Tömösközi S.-Lásztity R.-Nagy J.-Fodor K.-Szabó M.-Sarkadi L.: Nem konvencionális fehérjeforrások az emberi táplálkozásban II. Napraforgó fehérjék vizsgálata, *Élelmészeti Ipar*, 47, 137-142, 1993.
30. Rahma E. H.-El Adawy T. A.-Lásztity R.-Goma M. A.-Gauguez J.: Biochemical studies on some non conventional sources of protein. 6. Physicochemical properties of apricot kernel proteins and their changes during detoxification, *Die Nahrung*, 38, 3-11, 1994.
31. Lásztity R.-Varga J.-Szabó M.-Kemény S.-né-Huszár M.-Örsi F.: Magyarországon termesztett búzafajták gélelektroforézises azonosításának katalógusa, Statisztikai Kiadó, Budapest, 1985.
32. Simon-Sarkadi L.-Salgó A.-Galiba G.-Sutka J.: Genetic basis of the osmoregulation in wheat. In: Gluten Proteins, 1993. Association of Cereal Research Ed., Detmold, 1994, pp. 614-619.
33. Galiba G.-Simon-Sarkadi L.-Kocsy G.-Salgó A.-Sutka J.: Possible Chromosomal location of genes determining osmoregulation of wheat, *Theor. Appl. Genet.*, 85, 415-418, 1992.
34. Galiba G.-Simon-Sarkadi L.-Salgó A.-Erdei L.-Kocsy G.-Sutka J.: Adaptation of tissue cultures to water deficit and cold stress. *Physiologia Plantarum*, 79, A.111, 1990.
35. Szentpéteri Zs.-Komáromi N.-Varga J.-Kárpáti M.: Különböző genotípusú őszi búzák nedvesség- és szárazanyagtartalmának változása a szemkialakulás folyamán, *Növénytermelés*, 41, 305-313, 1992.
36. Szentpéteri Zs.-Komáromi N.-Varga J.-Kárpáti M.: A virágzás utáni nitrogén műtrágyázás hatása a különböző búzafajták fehérje- és keményítőtartalmának alakulására, *Növénytermelés*, 41, 413-419, 1992.
37. Varga J.-Kárpáti M.-Szentpéteri Zs.-Jolánkai M.-Örsi F.-Simon-Sarkadi L.: Formation of storage proteins of wheat during the development of grain. In: Gluten Proteins 1993, Association of Cereal Research Ed., Detmold, 1994, pp. 629-633.

38. Kovács E.-Vámos E.: Veränderungen der Proteinfractionen von mit und ohne Emulgatoren hergestellten Modellsystemen aus Weizenmehl, Mitt. Geb. Lebensmittel. Hyg., 84, 630-639, 1993.
39. Lásztity R.-Salgó A.-Kárpáti M.-Ungár E.: Myosinplant protein interactions, Abhandlungen d. Akademie d. Wissenschaften der DDR., Abteilung Mathematik-Naturwissenschaften-Technik, Jahrgang 1989, Ne. 1. N.
40. Mietsch F.-Halász A.-Farkas J.: Investigation of changes in meat proteins during frozen storage, Die Nahrung, 38, 47-52, 1994.
41. Horváth E.-Peters J.-Gelencsér É.-Czukur B.: Effect of extrusion temperature on Physicochemical properties and biological value of soybean proteins, Acta Alimentaria, 18, 298-311, 1989.
42. Horváth E.-Czukur B.: Funktional properties and extractability of dielectric-heated soy beans, Die Nahrung, 34, 337-343, 1990.
43. Márkusné Bednarik Zs.-Peters J.-Tóth B.: Szójabab Nagyfrekvenciás hőkezelése, Élelméleti Ipar, 47, 40-44, 1993.
44. Lásztity L. J.-Lásztity R.-Salgó A.: Protein-phytic acid interactions, Abhandlungen der Akademie der Wissenschaften der DDR., Abteilung Mathematik-Naturwissenschaften-Technik, Jahrgang 1989, Nr.1. N. pp. 243-245.
45. Ungár E.-Salgó A.-Weinbrenner Zs.-Fábián Z.: Keresztesvirágú növények glikozinolat típusú antinutritív anyagai, Élelméleti Ipar, 46, 15-20, 1992.
46. Petres J.-Czukur B.: Investigation of the effect of extrusion cooking on antinutritional factors in soybeans employing surface response analysis, Part 2. Effect of extrusion cooking on urease and hemagglutinin activity, Die Nahrung, 33, 729-736, 1989.
47. Le Tien Vinh-Dworschák E.: Trypsin- and chymotrypsin inhibitor activities in plant foods from Vietnam and Hungary, Die Nahrung, 30, 53, 1986
48. Hajós Gy.-Hussein S.-Gelencsér É.: Enzymatic peptide modification of food proteins, Structure and Functionality, Schwenke, K.D. and Mothes R., Eds. VCH Weinheim, 1993, pp. 82-86.
49. Hajós Gy.-Gelencsér É.-Bodnár J.-Sikray Cs.-Mátrai B.: Élelmiszerfehérjék allergén jellegének csökkentése enzimes módszerrel, Kémiai Közlemények, 77, 121-128, 1994.
50. Pungor A.-Tömösközi S.-Lásztity R.: Modified conductometric method for the determination of foaming properties of food protein preparations, Acta Alimentaria, 22, 37-43, 1993.
51. Tömösközi S.-Popineau Y.-Bajkai T.-Lásztity R.: Determination of foaming properties of food proteins by conductometric method. comparative study. J. of Food Physics, Supplement Part 2., 1994, pp. 99-102.
52. Hajós Gy.-Mietsch F.-Halász A.: Élelmiszerfehérjék enzimes módosítása. 4 Peptidláncok molekulatömegének és hidrolizisfokának változása az EPM során, Élelméleti Ipar, 45, 15-19, 1991.
53. Hajós Gy.-Nötzold H.-Halász A. -Ludwig E.: Characterization of peptides enriched in methionine by enzymatic peptide modification, Acta Alimentaria, 19, 73-78, 1990.
54. Hajós Gy.-Szarvas T.-Vámos Vigyázó L.: Radioactive methionine incorporation into peptide chain by enzymatic modification, J. of Food Chemistry, 14, 381-394, 1990.
55. Hajós Gy.-Kiss L. F.-Halász A.: Chemical changes of proteins of irradiated egg white, Radiation Physics and chemistry, 36, 639-643, 1990.
56. Nagy J.-Lásztity R.-Perneczky A.: Phase equilibria and thermodynamic incompatibility in protein containing systems I. Acta Alimentaria, 23, 243-253, 1994.
57. Tamás L.-Farkas I.-Lásztity D.-Lásztity R.: Expression of polylysine molecule in *Escherichia coli*. In: Holló J.-Törley D. Eds., Biotechnology and Food Industry, Budapest, 1988. pp. 75-80.
58. Halász A.-Baráth Á.-Simon-Sarkadi L.-Holzapfel W.: Biogenic amines and their production by microorganisms in food, Trends in Food Sci. Technol. 5, 42-49, 1994
59. Gábor E.: Determination of wheat by a new spectrophotometric method, Acta Alimentaria, 18, 31-35, 1989.
60. Gábor E.: Rapid simultaneous protein and fat determination in milk by spectrophotometry, Die Nahrung, 33, 549-555, 1989

LÁNYI BÉLA TUDÓS, A PROFESSZOR MUNKÁSSÁGA*

SZEBÉNYI IMRE

Azért jöttünk össze, hogy emlékezzünk a ma 100 éve született LÁNYI BÉLA professzorra, aki a történelem viharait, a két világháború viszontagságait is átélve és megszenvedve a Vegyész Kar egyik kiválósága volt az elektrokémia és a műszaki kémia terén.

Sokoldalú tudós volt aki az elméletet és a gyakorlatot jól tudta egyesíteni. Kutatási eredményei a műszaki fejlődést, az innovációt több területen is szolgálták és aki évtizedeken át részben Műegyetemünkön, részben külföldön szerzett tudását kiemelkedő mérnöki szemlélettel világos előadásain, jól szervezett és vezetett gyakorlatain adta át a mérnök-hallgatóknak. Vegyész-, gépész- és villamosmérnökök generációit oktatta. Mint ember barátságos, szerény volt, közvetlen és segítőkész munkatársaihoz és hallgatóihoz egyaránt. Idézzük fel életének legfontosabb mozzanatait és munkásságának eredményeit.

Szolnokon született 1894 november 25-én, ott végezte iskoláit is, 1913-ban érettségizett. A Műegyetem Vegyésmérnöki Osztályára 1914-ben iratkozott be, de behívták katonának és 3 évi frontszolgálat után csak 1918-ban folytathatta tanulmányait. Vegyésmérnöki oklevelét 1921-ben szerezte meg és ugyanabban az évben tanársegédnek nevezték ki a Műegyetem Kémiai-Fizika Tanszékére, ahol a jól felszerelt laboratóriumban a hallgatók gyakorlatait vezette és az előadási kísérletek összeállításához alkalma volt széleskörű gyakorlatot szerezni a demonstratív eszközök használatában is. E tanszéken kezdett hozzá műszaki doktori témájának kidolgozásához, amelynek címe: „Reakció kinetikai tanulmány az olajsav katalitikus hidrogénezéséről”. Már e munkájával elkészült, amikor ösztöndíjjal egyévi időtartamra a berlini Kaiser Wilhelm Forschungsinstitutnak a Haber és Herzog professzorok vezetése alatt működő dalhelmi intézetébe került. Itt a Magyarországon gyakorlatilag még be nem vezetett röntgenvizsgálatok kérdéseivel foglalkozott.

* A BME Vegyésmérnöki Kar, az MTA Kémiai Technológiai és Környezetvédelmi Munkabizottság, az MTA Elektrokémiai Munkabizottság és a Magyar Korróziós Szövetség 1994. november 25-i emlékülésén elhangzott előadás.

Hazatérte után 1927-ben kapta meg műszaki doktori oklevelét és tanársegédként átkerült a Műegyetem Elektrokémia Tanszékére. 1931 november 26-án a technikai röntgenvizsgálatok egyetemi magántanárává habilitálják. E tanszéken a kötelező kollégiumot képező laboratóriumot vezeti és rendszeresen előad a laboratóriumi gyakorlatokkal kapcsolatosan.

Strauss professzor (Kémiai Fizika Tanszék) nyugalmába vonulása után két éven át tartotta a kémiai-fizikai és a kísérleti-fizikai előadásokat, mint helyettes tanár, 1939. május 5-én egyetemi nyilvános rendkívüli tanár lett és ugyanebben az évben Varga József miniszteri kinevezésének idejére a kémiai technológiai előadások, illetve gyakorlatok vezetésébe is bekapcsolódott helyettes tanári minőségében.

Szarvasy Imre professzor halála után 1942-ben nevezték ki az Elektrokémia Tanszék élére nyilvános rendes egyetemi tanárnak és jelentős kutatási tervekkel folytatta elődje professzori munkásságát.

Nagy érdeme, hogy 1944 őszén, amikor a Műegyetemet kitelepítették, SAS behívóval rendelték Németországba, Ő itthon maradt. Az Elektrokémia Tanszék műszereit, könyvtárát, vegyszereit és egyéb értékeit, a belső ablakokat is, a Műegyetem fizikai épületének legállékonyabbnak vélt részében a pincében elfalazták. Így az ostrom után ezeket veszteség nélkül szedhették elő és 1945 márciusában munkatársaival együtt az épen maradt helyiségekben megkezdtek az oktatás előkészítéséhez szükséges munkálatokat, úgy hogy amikor a hallgató-laboratóriumot megnyitották a teljes felszerelés rendelkezésre állt.

Lányi Béla írta az első korszerű kétkötetes elektrokémia tankönyvet, amely 1946-ban jelent meg, majd a könyvet kiegészítendő az „Elektrotermikus eljárások”-at amely az ipari gyakorlatban történő alkalmazásukat tárgyalja.

Említésre méltó, hogy az 1940-es évek végén az Elektrokémia mellett a vegyészmérnök hallgatóknak a Fizikai kémia című tárgyat is előadta.

A Vegyészmérnöki Karon 1984-ben bevezetett szakosítás után az Elektrokémia Tanszék az A szakon (Szervetlen kémiai technológia szakon) az Elektrokémiai technológia és az Elektrotermikus eljárások című tárgyakat oktatta. Magam is hallgatója voltam Lányi Béla értékes és színes előadásainak, résztvettem az általa szervezett gyakorlatokon. Professzori érdemei közé tartozik a radiokémia és izotóptechnika oktatásának megszervezése az 1950-es évek közepén a Vegyészmérnöki Karon.

Professzori tevékenységének egyik fontos területe volt a mérnökök továbbképzése, a Mérnöki Továbbképző Intézetben tartott előadásai például a „Bauxit folyamatos feltárása” című. Dícséretesek tanszéki munkatársainak értékes előadássorozatai is, elsősorban a korrózióvédelem és a szilikátok terén.

Tanári működése mellett 1948-ban a Budapesti Műszaki Egyetem Mechanikai Technológiai Tanszékén és az Elektrokémia Tanszéken alakult Magyar Alumínium és Könnyűipari

Kutató Intézet (később Fémipari Kutató Intézet) igazgatóhelyettese lett, ahol haláláig jelentős munkát végzett.

Nemcsak a Műegyetemen, hanem Elektrotermikus eljárások című jegyzete alapján a Veszprémi Vegyipari Egyetemen is oktatta két éven át a hallgatókat. Egyetemi tevékenysége Budapesten Varga József professzor 1956 december végi halála után tovább bővült, mert a Kémiai Technológiai Tanszék vezetésével is megbízták, amelyet igen lelkiismeretesen látott el 1957 szeptemberéig, Korach Mór professzor kinevezéséig.

1957 november 1-én mint professzort nyugdíjazták, az Elektrokémia Tanszék pedig beolvadt a Kémiai Technológia Tanszékbe. Ez utóbbi többek között annak a következménye volt, hogy Veszprémi Vegyipari Egyetem vette át a Szervetlen kémiai technológiai szak oktatását, és így ez a szak megszűnt a Budapesti Műszaki Egyetemen. Főállásban Lányi professzor 1958 augusztus 26-ig, majd 1959-től mint nyugdíjas dolgozott tovább a Fémipari Kutató Intézetben. Emellett a 60-as évek elején mérnöktovábbképző előadásokat is tartott, jegyzetet írt. Munkahelyére menet 1968. február 15-én érte a szívhalál.

Lányi Béla professzori munkásságához szorosan hozzátartozott tudományos kutató-fejlesztő tevékenysége, amely széleskörű, szerteágazó volt, ezért teljeskörű bemutatása helyett legfontosabb kutatási témáinak csak vázlatos felvillantására vállalkozhatom e megemlékezés keretében. Kutatási pályafutásának legfőbb területe a bauxitfeldolgozás, a timföld-alumíniumipar fejlesztése volt.

Az Elektrokémia Tanszéken még tanársegéd korában fejlesztette ki Csepelen, a soproni Vitális és Finkey professzorok munkáiba is bekapcsolódva azt a kísérleti üzemet, amelyben egy nyáron át mintegy 45 tonna perepusztai bauxitot dolgoztak fel. Ennek a munkának alapjául a laboratóriumi redukációs kísérletei szolgáltak abból a célból, hogy a vasdús szemcséket elkülönítsék az akkori nehéz viszonyok között a vasérccek pótlására. Ezek a bauxitok gyors feltárását célzó alapkísérletei a 30-as években vezettek később, az 50-es években, a kémiai tudomány doktora értekezéséhez szükséges kutatási eredmények elééréséhez is.

Ugyancsak a 30-as években foglalkozott a gázkorom és gázszén készítésének kinetikájával, amelyet a 40-es években is folytatott. Eredményei alapján az Óbudai Gázgyárban a HIAG és a DEGUSZA anyagi támogatásával kísérleti üzemet építettek.

Az 1940-es évekre esik a beregzsászi alunitok vizsgálataival foglalkozó kutató munkája. Az alunitfeldolgozás kísérletei a Tanszéken még az első világháború idejére nyúlnak vissza. A pozsonyi NOBEL gyárban annak idején felépült kísérleti üzem már nem indulhatott meg, a korszerű fejlődés is új irányokba terelte a kutatásokat így a vizsgálatok eredményei nem valósultak meg, sőt szabadalmi okok miatt publikálásra sem kerültek.

Foglalkozott a bauxitok titántartalmának kérdésével, a szarvaskői wehrliinek titánfehér festékre irányuló feldolgozásával. Sajnos a szabadalmazott eljárás a gazdasági helyzet változása miatt nem került ipari megvalósításra. Sokrétű tudományos tevékenysége során foglalkozott a műszen és anódmassza előállításával, továbbá kőolajok, kátrányok szurkok és nyersszenek kokszyeredékének meghatározásával. Eljárást dolgozott ki munkatársaival gáztisztító massa előállítására, amelyett szabadalmazott. Szilikátkémiai, főleg kerámiai munkásságát több szabadalom őrzi. Ezek a nagy tűzállóságú, szilárdságú és keménységű kerámiai testek előállítására, oxidkerámiai tárgyak zsugorítására, továbbá metallokerámiai célokra alkalmas formadarabok előállítására vonatkoznak korundszemcsékből zsugorító égetéssel.

A Tanszéken folyt kerámiai kutató munka 1950-től a szilárd dielektrikumok és félvezetők tanulmányozására is. A kutatás célja a híradástechnikai iparban használt nagy dielektromos erősítők, valamint kerámiai félvezetők szerkezete és elektromos tulajdonságaik közt fennálló összefüggések tisztázása volt. A Déri Márta docens, későbbi veszprémi professzor irányításával több kutatási intézmény együttműködésével sikerült a titánoxidot tartalmazó kerámiai anyagok, elsősorban a Seignette-elektrikumok vonatkozásában számos megállapítást tenni, amelyek alapján a Kőbányai Porcelángyár nagyfrekvenciás kerámiai üzemében a „Terradin” kondenzátoranyag és a nagy dielektromos állandójú „Terrakond” kondenzátorok ipari gyártása megkezdődött. Az ötvenes években Lányi professzor a korundból előállított gyújtógyertya gyártással is foglalkozott Csordás Istvánnal együtt, amelyből több szabadalom született.

Említésre méltó az MTA Műszaki Tudományok Osztályának 1954 októberi ülésén bemutatott három dolgozata:

- a) A vörösiszap hasznosítása,
- b) A Bayer gyártás energetikája
- c) Bauxitfeltárás nagy nyomáson.

Az Elektrokémia Tanszék eredményes kutató-fejlesztő munkáját mutatja a réz-réz(I)-oxid egyenirányító előállításában elért eredmény, ugyanis eljárásukat a Konverta Egyenirányító Gyár ipari megvalósításra vette át.

Tudományos munkássága terén említem a fényelektromos vizsgálatait Theisz Emillel fém- és fémoxid-elektrodokon, amely még 1929-ben jelent meg a Magyar Kémiai Folyóiratban, és „A timföld reakciója hidrogénnel” című dolgozata, amely ugyanabban a folyóiratban jelent meg 1950-ben.

A tanszék munkatársaival együtt kiemelkedő munkásságot fejtett ki a korrózió-védelem fejlesztése terén (galvánbevonatok, oxidképződést gátló fémbevonatok, szigetelőbevonatok dinamolemezeken). Felületkezeléssel korrózióval foglalkozó MTA Tanszéki Csoport is

működött. Eredményes kutatómunka folyt vezetésével a cink-ezüst akkumulátorok élettartam növelésére. A vaskarbonil-előállítás, a hazai perlit kőzet feldolgozása, a műrubin készítése, a műkorundra vonatkozó tanulmányok, főként a forgácsoló lapkák, húzógyűrűk és villamos szigetelők készítése, mind Lányi Béla professzor érdemeihez tartoznak. Említést kell tennem a tanszéken működött Vanádium Csoportról is.

Tudományos munkásságának elismerését jelenti, hogy 1952-ben a kémiai tudomány kandidátusává, 1956-ban a kémia tudomány doktorává nyilvánították.

1965-ben a Jugoszláv Tudományos és Művészeti Akadémia (Zágráb) levelező tagjává választotta.

Tudományos munkásságával kapcsolatban, de nem utolsó sorban említem, hogy aspiránsainak kutató munkáit, szakmai fejlődésüket igen aktívan támogatta, segítette. Aspiránsai mind eredményesen védték meg kandidátusi értekezéseiket.

Lányi Béla professzor oktató, kutató munkája, szakirodalmi és szabadalmi munkássága mellett jelentős tudományos-szakmai közéleti szerepet is vállalt. A Magyar Tudományos Akadémia Szervetlen Kémiai Technológiai Szakbizottságának elnöke, a Fémfőbizottságának, Bauxit albizottságának, felületvédelmi albizottságának tagja volt. Tevékenyen munkálkodott a Magyar Kémikusok Egyesületében, az Országos Magyar Bányászati és Kohászati Egyesületben, a Méréstechnikai és Automatizálási Tudományos Egyesületben, az Energia-gazdálkodási Tudományos Egyesületben.

Munkásságát többször elismerték. Az első világháború idején öt vitézségi éremmel, két kardos Signum Laudis éremmel tüntették ki és 1938-ban Székesfehérváron vitézzé avatták. A második világháborút követő időszakban a Magyar Köztársaság Bronzérmét, a Szocialista Munkáért Érdemérmét, a Nehézipar Kiváló Dolgozója kitüntetést adományozták részére. A Zorkóczy Emlékérem és „post humus” az 1956-os Emlékéremnek is tulajdonosa lett.

Emlékezzünk a kiváló tudósra és professzorra születésének 100. évfordulóján! Az oktatás, kutatás és fejlesztés, a segítőkészség, a szakmaszeretet terén vegyünk példát Tőle!

ÖSSZEFOGLALÓ ÉRTEKEZÉS

ZEOLITOK SZERKEZETI, FELÜLETKÉMIAI ÉS KATALITIKUS TULAJDONSÁGAI: A MAGYAR ZEOLITKUTATÁS EREDMÉNYEI

VALYON JÓZSEF

MTA Központi Kémiai Kutató Intézete,
1525 Budapest, Pf. 17.

1. Bevezetés

A zeolitok megismerésének több mint 200 évre visszatekintő történetében két időszakban volt robbanásszerű minőségi változás. Az első fellendülési időszak az 1950-es évektől számítható, amikor először szintetizáltak zeolitokat, nevezetesen A- és X-, később Y-zeolitot és mordenitet. Az A- és X-zeolit adszorbensként és ioncserélőként, az Y-zeolit pedig a katalitikus krakkolás aktív, savas katalizátor-komponenseként lett jelentős. A másik korszakhatár az 1970-es évek elejére tehető, amikor az első nagy szilíciumtartalmú, pentaszil zeolitokat, köztük például a ZSM-5-típust előállították. Ekkor indulhatott meg az alakszelektív katalitikus eljárások kutatásának és gyakorlati megvalósításának ugrásszerű fejlődése. Felismerték, hogy a zeolitszintézist szerves bázisok (templátok) alkalmazásával irányítani lehet. Az új szintézismódszerek elterjedése és továbbfejlődése eredményeként sok új, szerkezetében különböző molekulaszitát (napjainkig mintegy 150 zeolitot és még több, a zeolitokhoz sok tekintetben hasonló tulajdonságú mikropórusos kristályos anyagot) állítottak elő.

A zeolitok hasznosításának és egyben kutatásának is egyik legjelentősebb területe a katalízis. A szintézissel és módosítással előállítható zeolitváltozatok száma rendkívül nagy. Szerkezetüknek, a zeolit katalizátorokon lejátszódó reakciók mechanizmusának, az aktív alakulatok természetének és kialakítási módszereinek megismerése végső soron arra az eredményre vezethet, hogy lehetővé válik a reakcióhoz leginkább megfelelő katalitikus tulajdonságú zeolit tudatos előállítása.

A zeolitok képződésének és szerkezetének megismerése szempontjából, valamint ásványtanilag fontos a vulkanikus eredetű kőzetek repedéseiben, kisebb üregeiben, a kőzet *hidrotermális* átalakulásával képződött zeolitásványok vizsgálata [1]. A gyakorlati felhasználhatóság

szempontjából inkább a nagyobb tömegben előforduló, úgynevezett *üledékes* zeolitoknak van jelentőségük. Zeolit előfordulásaink némelyike világszerte ismert. Híres lelőhelyek vannak a Balatoni-felvidéken (Haláp, Gulács), a Velencei-hegységben (Nadap), a Visegrádi-hegységben (Csódi-hegy), a keleti Mecsekben, de legfőképp a Zempléni-hegységben (Rátka, Mád, Tokaj-hegy). A magyarországi zeolitokkal foglalkozó, 1978 előtti, geológiai és ásványtani munkákat Koch [1a] foglalta össze. A tárgykörben megjelenő közlemények jelzik a hazai zeolitászok iránti töretlen érdeklődést [1b-i].

Magyarországon az A- és X-típusú zeolitok első laboratóriumi [2a] és ipari [2b] szintézisére 1964-ben került sor. A Molfillit márkanéven forgalmazott termékeket csaknem kizárólag gázok szárítására használták. Az említett szintetikus zeolitok már a kor technológiai ismeretei szerint is alkalmazhatók lettek volna egyéb célokra is, például szerves oldószerek vízmentesítésére [3], vagy egyenes szénláncú szénhidrogének szelektív kinyerésére szénhidrogén elegyekből [4]. Iparunk mégsem igényelt olyan mennyiségű molekulaszita adszorbenst, amely a zeolitgyártást gazdaságossá tehetné volna. Hiába dolgoztak ki új szintézismódszereket az A- és az X-típusú zeolitok előállítására itthon is rendelkezésre álló, olcsó alapanyagokból [2c,d], a zeolitok gyártása csak két évtizeddel később indulhatott meg újra, elsősorban a mosószeripar jelentékeny, foszfátmentes vízlágyító-adalék igényének folyamatos kielégítésére. A tisztán hazai kutatási eredményeken alapuló zeolit katalizátor gyártás lehetősége a ZSM-5-típusú zeolitok új előállítási eljárásának kidolgozásával teremődött meg [2e].

A röntgendiffrakciós szerkezetvizsgálati módszer fejlődésének és elterjedésének köszönhetően körülbelül az első zeolitszintézisekkel egyidőben állapították meg, hogy a régóta ismert zeolitászok nem ásványi ritkaságok, hanem némelyik, például a klinoptilolit, a mordenit, az erionit, a phillipsit, a kabazit a gyakorlat számára is hasznosítható mennyiségben és alkalmas tisztaságban fordul elő a világ számos pontján.

Nálunk sem történt másként. A Molfillitek piacra kerülésének időszakában, a 60-as évek elején jelentős klinoptilolit-előfordulásokat fedeztek fel a Tokaji-hegységben [5a]. A vulkáni tufa illetve tufás üledékek geokémiai átalakulásával keletkezett, 30-80 % klinoptilolitot tartalmazó kőzetek a felszín közelében találhatók, és gazdaságosan kitermelhetők. Először Klinoszorb [6a], később Erszorb [6b,c] márkanéven megjelentek a gázok és folyadékok szárítására ajánlott [3], természetes klinoptilitból előállított adszorbensek.

A Tokaj-hegyaljaihoz hasonló geológiai környezetben a klinoptilittal együtt előforduló szokásos kőzetalkotó komponensek a vulkáni üveg, a montmorillonit, az analcim és a föld-

pátok, továbbá egy másik, a gyakorlat számára jelentős zeolit a mordenit. Mindezek alapján valószínűsíthető volt, hogy a klinoptililiton kívül a Tokaj-hegyaljai körzetben jelentős mennyiségű mordenitnek is lenni kell. Papp és munkatársai [5d] 1975-ben elsőként azonosítottak mordenitet a Tokaji-hegység üledékes eredetű kőzeteiben. A jelentős zeolitvagyon rejtő terület tudományos igényességű, geológiai és mineralógiai leírása még nem tekinthető befejezettnek. A geológusoknak fel kell dolgozniuk az utóbbi években összegyűlt ismereteket, és valószínűleg pontosítaniuk kell a Tokaj-hegyaljai zeolitosodási folyamatokról alkotott elképzeléseket [5c].

A magyarországi, természetes zeolitok megismerését és hasznosítását célzó törekvések főbb irányairól jó tájékoztatást adnak a témakörben 1981-ben és 1987-ben tartott szimpóziumok előadásait tartalmazó könyvek [7]. Sajnos a magyarnyelvű kiadványok szűk körben ismertek és nehezen hozzáférhetők. Olyan dolgozat, mely megkísérelné a magyar zeolitkutatókat teljeségében áttekinteni, korábban nem készült.

A katalízissel foglalkozók viszonylag hamar felismerték, hogy a nagyobb változatosságban, kémiai- és fázisösszetételében tervezhetően és reprodukálhatóan előállítható szintetikus zeolitok mellett a természetes előfordulású zeolitok katalitikus jelentősége alárendelt. Ennek ellenére megfigyelhető, hogy a természetes és a szintetikus zeolitok kutatása egymással kölcsönhatásban, párhuzamosan fejlődött. A kutatásnak két fő vonulatát lehet megkülönböztetni: (a) a zeolitok szintézisének, szerkezetének, fizikai-kémiai és katalitikus tulajdonságainak megismerését és az említett tényezők közötti összefüggések feltárását célzó alapkutatást és (b) a zeolitok gyakorlati alkalmazását megalapozó vizsgálatokat. A magyar zeolittudomány áttekintésénél jelezni kívánom a fő kutatási irányokat, kiemelve azokat a területeket, amelyeken véleményem szerint a magyar kutatás nemzetközi megítélése kedvező. A tudományág fejlődése szempontjából jelentős hozzájárulásnak tekinthetők az új tudományos közléseket nem tartalmazó összefoglaló elemző dolgozatok is, mivel ezek rendszerint a szakterület időszerű kérdéseire irányították a figyelmet [8]. Mégis inkább azokra a munkákra helyezem a hangsúlyt, melyek választ próbáltak adni a kérdésekre, vagy eredeti gondolatok felvetésével mozdították előre a zeolitkutatókat.

2. Szénhidrogének reakciói zeolitkatalizátorokon

A katalíziskutatás központi kérdése a katalitikus mechanizmus megismerése, ami a katalitikusan aktív alakulatok leírása mellett a reakció során fellépő állapotok, kölcsönhatások és

elemi lépések jellemzőinek meghatározását jelenti [9a]. A szénhidrogén-reakcióknál a reakciómechanizmus egyik meghatározó jellemvonásának a reakció köztitermékének parciális töltését tekintik, azaz karbokationos, karbanionos és gyökös, gyökionos mechanizmusokat különböztetnek meg. A reakció iniciálási lépésében képződő elsődleges ionokban (gyökökben) játszódhat le a kötések átrendeződése (olefinek kettőskötés-izomerizációja, sztereoizomerizáció, vázizomerizáció), az ionok krakkolódhatnak, töltésüket átadhatják egy másik szénhidrogén-molekulának vagy egy másik szénhidrogén-molekulával összekapcsolódhatnak. Ezekben a folyamatokban másodlagos ionok keletkezhetnek (láncfolytatás). Az említett reakciókban ezek is átalakulhatnak. A katalitikus ciklus zárólépéseként, a reakciólánc valamelyik lépését követően, az ion semlegesítődik, miközben kölcsönhatása a katalizátorral megszűnik (lánclezárás). A látszólag egyszerű reakcióséma szerint olyan összetett reakciók mechanizmusa is megadható, mint például a nagy gyakorlati fontosságú krakkolásé, polimerizációé és alkilezésé.

Az említett reakciókban a savas centrumokat tartalmazó zeolitkatalizátorok tettek szert kiemelkedő jelentőségre. Savas kontaktokon a reakciók általában kielégítően értelmezhetők *karbéniumion-köztiterméket feltételező mechanizmussal*. A reakciómechanizmusok részleteit tekintve viszont a tudományos vita a mai napig sem zárult le.

A szilárd katalizátorok többségétől eltérően a zeolitok katalitikus aktivitása lényegében néhány diszkrét alakulatnak tulajdonítható. Az aktív helyek egy szabályos, a zeolit szerkezete által meghatározott pórusrendszerben találhatók. A pórusok és a reaktánsmolekulák mérete lehet közel azonos. Ilyen esetekben a reakció lefutását nem kizárólag az aktív helyek és a reaktánsmolekulák kölcsönhatása, hanem az aktív hely mikropórusos környezete is befolyásolja. Gyakran jellegzetes alakszelektív katalitikus hatás tapasztalható [8k,l]. Az alakszelektivitás négy alaptípusát lehet megkülönböztetni: (a) csak azok a molekulák alakulnak át, melyek a pórusnyíláson átférnek, és eljutnak az aktív helyhez (reaktáns-alakszelektivitás); (b) a reakciótermékek közül főleg azok jelennek meg a termékelegyenben, melyek diffúziója a zeolit csatornáiban gyorsabb; a többi molekula addig tartózkodik a zeolit csatornarendszerében, míg maga is olyan terméké alakul, mely képes a pórusrendszert elhagyni (termék-alakszelektivitás); (c) azok a reakciók játszódnak le nagyobb sebességgel, melyeknél az átmeneti állapot kialakulása kevésbé gátolt, például nem kell két molekulának összekapcsolódnia, illetve azok a bimolekulás köztiterméket igénylő reakciók mennek végbe, melyek köztitermékének kialakulása térben nem gátolt (köztitermék-alakszelektivitás); (d) különböző méretű pórusok egymáshoz kapcsolódó rendszerében a reaktánsok más pórusokon át közelítik meg a pórusok ke-

resztesződését, ahol a reakció lejátsszódik, mint amelyeken át a termékek eltávoznak; ezáltal az ellendiffúzió lelassul, és a reakciósebesség nő (anyagtranszport-alakszelektivitás).

Az alakszelektív katalitikus hatás okának és módjának feltárása szerves része a reakció-mechanizmus megismerésének. A magyar kutatók álláspontját a katalitikusan aktív helyről és a szénhidrogének aktiválódásának lehetséges módjairól az egyes reakciótípusok tanulmányozására használt modellreakciókkal kapcsolatban ismertetem.

2.1. Olefinek izomerizációja

A reakciót sokan vizsgálták, mivel feltételezték, hogy a viszonylag egyszerű átalakulás kutatása elvezethet a szénhidrogén-katalízis alapvető törvényszerűségeinek mélyebb megismeréséhez [9].

Kalló és munkatársai [10] klinoptilolitos közetekből előállított, különböző katalizátorokon a butén izomerizációját tanulmányozták. Kimutatták, hogy az átalakulás a kísérleti körülmények által meghatározott reakció- és diffúziósebességek mellett a klinoptilolit katalizátorok szemcséinek csak 1-2 nm-es külső rétegében mehet végbe [8j, 10g]. Megállapították, hogy a reakció a közepes borítottságok tartományában játszódik le, és a reakciósebesség nyomásfüggése a Langmuir-típusú egyenletnek egy általánosított formájával adható meg [10i]. Kinetikai analízisük alapján arra következtettek, hogy az izomerizációt a következő reakciósémák szerint lehet leírni: (a) az átalakulás egyetlen közös felületi intermedieren vagy a felületen egyensúlyban lévő intermedireken keresztül játszódik le (Y séma); (b) a termékek az 1-butén, a cisz-2-butén és a transz-2-butén izomerek adszorbeált képződményei közötti sebesség-meghatározó felületi reakcióban keletkeznek (háromszög séma). H-klinoptilolitra Y, kétértékű fémionokkal ioncserélt formákra pedig háromszög séma szerint lejátsszódo reakciót valószínűsítettek.

A katalizátorokra megszerkesztették az izomerizációs ciklus energiaprofilját (potenciál görbét) [10c,i]. Miután Mg-klinoptilolitra meghatározták a kinetika alapján lehetségesnek vélt, legegyszerűbb, még kezelhető, háromszög séma szerinti közti- és végtermékek energiaszintjét, nyilvánvalóvá vált, hogy ezek nem tükrözhetnek valós állapotokat. A Ni-klinoptilolitra kapott energiaprofil viszont nem kérdőjelezte meg a kinetikailag valószínűsített háromszög sémát. H-klinoptilolitra és szulfonsavas műgyantára minőségileg azonos energiaprofil kaptak. Arra következtettek, hogy a reakció mindkét katalizátoron az Y séma szerint, Brönsted-savas aktív alakulatokon játszódik le.

A H- és az Ni-klinoptilolit katalitikus tulajdonságaiban megfigyelt különbségek nem meglepők. Átmenetifém tartalmú zeolitokon gyökös mechanizmusú átalakulások is lejátszódhatnak, míg a H-zeolitok tipikusan sav-bázis katalizátorok.

Az alkáliföldfém formák a szénhidrogén-reakciókban általában a Brönsted-savas katalizátorokhoz hasonló tulajdonságúak. A klinoptilolit-rácsban a kétértékű kationok, a legtöbb ismert zeolittól eltérően, nem váltják ki a víz heterolitikus disszociációját, nem hoznak létre savas hidroxilcsoportokat [10]. Feltételezték, hogy ez lehet az oka annak, hogy a buténizomerizáció mechanizmusa a Mg- és a H-klinoptilitonon különbözik.

A savkatalizált buténizomerizáció egyetlen közterméke valószínűleg a szekunder-butil-karbénium-ion. A köztermékek közvetlen kimutatására kis koncentrációjuk miatt általában nincs lehetőség. A Brönsted- és a Lewis-savas helyek száma, és a katalitikus aktivitás közötti összefüggés közvetve arra utalt, hogy a reakció mindkét típusú savas centrummal lejátszódhat [10e,f)]. A Brönsted-savak képesek lehetnek az olefin protonálására. A Lewis-savas alakulatok szerepe a savkatalizált reakciókban a mai napig nem tisztázott. Az egyik elképzelés szerint elektronvonzó hatással vannak az OH-kötésekre, és ezáltal a proton savasságát növelik [11]. Az is lehetséges, hogy a Lewis-savas helyek a szénhidrogén reaktánsból hidridiont szakítanak le, és így váltják ki a karbokation köztermék képződését. Kérdés, hogy lehet-e az olefin izomerizáció közterméke a protonálódással keletkező karbéniumion mellett a hidridion elvonással képződő és spektroszkópai módszerekkel kimutatható [12] telítetlen karbéniumion (karbiniumion) is?

2.2. Olefinek oligomerizációja és polimerizációja; a telítetlen karbéniumionok képződése

Az oligomerizációs és polimerizációs reakciókban dimerek, trimerek és polimerek keletkeznek, ugyanakkor a reaktánsok és a reakciótermékek izomerizációs és krakkreakciókban további átalakulásokon mehetnek át. Az oligomerizációs aktivitás kialakításában a katalizátor Lewis-savas helyei is résztvesznek, igazán lényeges szerepe viszont csak a protonos savasságnak van. Az i-butén-oligomerizáció kezdeti sebességéről megállapították, hogy arányosan változik a H-zeolit Brönsted-savas centrumainak számával [8j]. A reakció iniciálási lépésében az olefin protonálódásával karbéniumionok képződnek; az i-buténből tercier-butil-karbénium-ion, a propilénből i-propilkation keletkezik [10e,f, 13]. Az i-propilkationból olefinekkel oligomer és polimer karbokationok vagy intermolekuláris hidridion transzfer reakcióban propán képződhet. A láncfolyamat zárólépéseként a kation protonját visszaadja a katali-

zátornak (olefinképződés), vagy hidridiont vesz fel (paraffinképződés). Például a propilénből propán mellett 4-6 szénatomos paraffinok keletkezését is megfigyelték. Utóbbiak képződésében központi szerepet tulajdonítottak a dimer 2-metil-pentilkation β -hasadását kísérő intramolekuláris hidrid- és/vagy metiltranszfer folyamatoknak [13]. A krakkolódás terméke tehát nem a szabályos β -hasadás szerinti olefin és karbéniumion, hanem paraffin és karbéniumion. Ha egy olefin egy Lewis-savnak, legyen az a katalizátor egy alakulata vagy egy karbéniumion, hidridiont ad át, vagy ha krakkolódáskor az említett intramolekuláris hidrid-transzfer folyamat végbemegy, telítetlen karbokationoknak kell képződni. Annak is fennáll a lehetősége, hogy az alkenilkationok konjunkt polimerizációs reakcióban keletkeznek [14a]. A propilén oligomerizáció során képződő karbéniumionok, azaz alkenil-karbénium-ionok legegyszerűbbike az allilkation (monoenil-karbénium-ion vagy propiniumion). Az allil- és az alkenil-típusú kationok szerepe a szénhidrogén reakciókban nem teljesen tisztázott. Valószínűnek látszik, hogy résztvesznek a láncfolytatásban, illetve prekursorok lehetnek a zeolitkatalizátorok dezaktiválódásához vezető hidrogénszegény, gyűrűs vegyületek képződésénél.

Kiricsi és munkatársai [12,14] ultraibolya-látható és infravörös spektroszkópai módszerekkel csaknem valamennyi Brönsted- és/vagy Lewis-savas helyeket tartalmazó zeolitra valószínűsítették az alkenilkationok képződését, ha a zeolit olefinnel akár mint reaktánsal, akár mint reakciótermékkel érintkezhetett. Kivételnek számít az A-zeolitok és a propilén kölcsönhatása. Az A-zeolitokon a propilén nem alakul át, adszorpciója 493 K-ig reverzibilis [15].

Az erősebb bázis 2-metil-propénből stabilisabb karbokation képződhet, mint a propilénből. Ezzel függhet össze, hogy oligomerizálásában az A-zeolitok kétértékű kation formáin képződő gyengén Brönsted-savas helyek is aktívak [10f]. Az erősebben savas H-klinoptilolit katalizátor krisztallitjainak külső felületén a 2-metil-propén olyan gyorsan oligomerizálódik, hogy a reaktáns valószínűleg egyáltalán nem jut be a zeolitos pórusrendszerbe [8j, 10e].

2.3. Ciklopropán izomerizációja

Az egyszerű, elsőrendű átalakulás terméke a propilén. Feltételezett köztterméke a nem-klasszikus, élén protonált ciklopropán karbokation, mely izopropil-karbénium-ionná rendeződhet át. Az izopropil-karbénium-ion protonleadással propilénné, illetve hidridion felvétel-lel propánná alakulhat. A propilén az előzőekben ismertetett összetett mechanizmussal oligomerizálódhat, az oligomer izomerizálódhat és krakkolódhat. A 3-7 szénatomos álfás szénhidrogéneket tartalmazó termékelegyen jelentős mennyiségű i-butánt találtak. Képződésének

mechanizmusa vitatott. Valószínű, hogy nem metil-ciklopropán-kation közterméket feltételező reakcióúton keletkezik [16a]. Sokkal valószínűbb, hogy az oligomerizációt és izomerizációt követő β -krakkolásban képződő izobutil-karbénium-ionok a katalizátoron adszorbeált oligomerből hidridiont felvéve izobutánként deszorbeálódnak. A folyamatban keletkezhetnek a spektroszkópiailag is kimutatott alkenil-típusú karbokationok [14g]. Az n-butén izomerizációs-oligomerizációs átalakulásait amorf alumínium-szilikát-katalizátorokon tanulmányozva már sokkal korábban felismerték, hogy az említett hidrogéntranszfer-reakció lejátszódhat [16b].

Az A-zeolit kationos formáin a ciklopropán izomerizációját nem követi a termék propilén további átalakulása. Utóbbi reakciók az NaY-zeolitokon is visszaszorulnak, ha a zeolit maradék protonos savasságát például nátriumgőzös kezeléssel lecsökkentik [16c-e]. Feltételezték, hogy az izomerizációt Lewis-savas helyek is képesek kiváltani. A reakció kinetikája jól ismert [16f-h], de a Lewis-savas helyek hatásmechanizmusa ezidő szerint tisztázatlan. Nem zárható ki, hogy a Lewis-savas alakulatok hidridion absztrakcióval indítanak el reakcióláncot. A ciklopropán molekulából így allilkation képződhet. Ez már maga is képes lehet egy ciklopropán molekuláról hidridiont leszakítani és propilénné alakulni, míg az egyidejűleg képződő allilkation továbbviheti a reakcióláncot [16d].

Az a tény, hogy a ciklopropán izomerizációt követően a termék propilén oligomerizációja nem játszódik le, nem feltétlenül jelenti a Brönsted-savas helyek teljes hiányát. Valószínű, hogy A-zeolitokon a ciklopropán gyengén protonsavas helyeken izomerizálódik, a propilénből képződő i-propil-karbénium-ionok élettartama viszont túl rövid lehet ahhoz, hogy a bimolekulás oligomerizáció végbemehessen.

2.4. Paraffinok izomerizálása és krakkolása

A katalitikus izomerizálás és krakkolás a korszerű motorbenzinek előállításánál döntő jelentőségű átalakulás. A reakciómechanizmus megismerése különösen fontos lenne, mégis a mai napig nem egyértelműen tisztázottak olyan alapvető kérdések, hogy miként történik a paraffinok aktiválása és mi a katalitikusan aktív hely.

A problémát az teszi különösen nehezen megoldhatóvá, hogy - ugyanúgy, mint a katalitikus folyamatok többségénél - az átmeneti termékek koncentrációja és élettartama a reakciókörülmények között túl kicsi ahhoz, hogy spektroszkópiai módszerekkel közvetlenül ki lehessen őket mutatni. A reakciókinetikai vizsgálatok eredményeire és a termékeloszlásra nem

lehet mechanizmusképet alapozni, mivel ezeket különféle mechanizmusokkal egyformán jól lehet magyarázni.

A savkatalizált szénhidrogén reakciók értelmezésére a katalitikus krakkolás felismerésekor már létezett a karbéniumion-elmélet. Kézenfekvő volt a krakkreakciókat is savkatalizált reakcióként tárgyalni. Eszerint a reakció iniciálási lépésében karbéniumion keletkezik. Ez közös köztterméke lehet az izomerizálásnak és a krakkolódásnak. Krakkolódáskor β -hasadással olefin és egy rövidebb szénláncú karbéniumion keletkezik. A karbéniumion hidridion felvétellel paraffinná alakulhat, miközben ideális esetben egy új karbéniumion keletkezik és a lánc folytatódik. Ha a karbéniumionból protonleadással olefin képződik, a láncfolyamat megszakad.

Ismeretes, hogy olefinekből protonálódással könnyen képződik karbéniumion. A gyengébb bázis paraffinokról sokáig úgy gondolták, hogy nem képesek Brönsted-centrumokkal reagálni, ezért feltételezték, hogy a paraffin krakkolás iniciálási lépésében először dehidrogéneződéssel olefin képződik. Beyer [17] a propán és a butánok krakkolási reakcióit vizsgálta H-klinoptiliton és mordeniten. Véleménye szerint a krakkolás legelső részfolyamatában a propánból hidridiont szakít le a katalizátor egy Lewis-savas centruma. A keletkező karbéniumion Brönsted-savas helyen (ez a protont és a sav konjugált bázisát, a zeolitrács-aniont jelenti), aktiválódik, és az aktivált komplex vagy dehidrogéneződik (olefinné) vagy krakkolódik [17b]. Az említett mechanizmus spekulatív jellegére jellemző, hogy a kinetika és a termékeloszlás értelmezhető volt annak feltételezésével is, hogy a reakció iniciálása Lewis-bázis aktív helyen történik (proton absztrakcióval) és a láncátvitelben karbanionok vesznek részt [17c].

A mechanizmus vizsgálatánál nehézséget jelent, hogy a krakkolódás termékeként keletkező olefin gyors másodlagos átalakulásokban vesz részt, oligomerizálódik, polimerizálódik és a multimerek is krakkolódnak. Ez sokszor lehetetlenné teszi, hogy a termékelegy összetételéből a primer iniciálási folyamatokra következtetni lehessen. Az olefinek felhalmozódása és gyors másodlagos átalakulása miatt a laboratóriumi vizsgálatokra gyakran használt recirkulációs reaktorral (kevert üstreaktorral) kapott kísérleti eredmények csak akkor mondhatnak valamit a krakkreakcióról, ha a primer reakcióban keletkező olefineket a reakcióelegyből folyamatosan eltávolítják. Erre alkalmasak lehetnek a szelektív abszorpciós módszerek [17b,c, 18,19], vagy az olefinek gyors paraffinné alakítása egy a vizsgált reakciótól függetlenül megvalósított katalitikus hidrogénezési lépésben [17a]. A gázkromatográfiás analitikai módszerek fejlődése tette lehetővé, hogy a reakciót igen kis konverzióknál diffe-

renciális csőreaktor alkalmazásával is vizsgálják, és meghatározzák az egyes krakktermékek képződésének sebességét [20,21]. Nyilvánvalóvá vált, hogy a krakkreakció elemi lépéseinek megadásához alapvetően fontos a hidrogén-, az olefin- és a paraffinképződés kezdeti sebességének ismerete.

A zeolitok szerkezeti és kristálykémiaili tulajdonságainak mind mélyrehatóbb megismerése azt ígérte, hogy lehetővé válhat egyértelmű kapcsolatot találni a zeolit és az aktív hely szerkezete, valamint a katalitikus hatás között. A Brönsted- és Lewis-savas alakulatok viszonylagos száma adott zeoliton belül a katalizátor készítés és előkezelés körülményeinek célszerű megválasztásával tág határok között változtatható. Mai ismereteinek szerint a zeolitok dehidroxileződéskor részleges dezaluminálódással stabilizálódnak. A zeolit egyes kationpozícióiba zeolitrácsot elhagyó pozitív töltésű alumínium-oxid képződmények kerülnek (v.ö. 4.2. fejezet). A legegyszerűbben AlO^+ formában megadható alakulatok bázisokkal szemben Lewis-savként viselkednek. A katalitikus aktivitás szempontjából legellentmondásosabb a Lewis-savas centrumok, ezen belül a rácsonkívüli-alumínium (RKAl) szerepének a megítélése.

Az előzőekben az iniciálás lehetséges centrumaként a Lewis-savas és a Brönsted-savas helyek együttesét említettük meg [17b]. Ez a kép összhangban áll azzal a kísérleti tapasztalattal, hogy az RKAl jelenléte a H-zeolitokban fokozza azok krakkaktivitását. Más esetben viszont azt tapasztalták, hogy hiába csökkentik savas extrakcióval az RKAl mennyiségét, az aktivitás mégis növekszik [20c]. A Brönsted-savas helyek számának csökkentésével viszont jelentős mértékben csökkent a krakkaktivitás. Utóbbi megfigyelések arra utalnak, hogy mégis inkább a Brönsted-savas helyek lehetnek a krakkreakció aktív alakulatai [20].

A kísérleti eredmények egyik lehetséges értelmezése szerint a krakkmechanizmusban a Lewis-savak közvetlenül nem játszanak szerepet, csak közvetve, úgy, hogy induktív úton növelik a Brönsted-savas helyek sűrűségét. Lónyi és Lunsford [11] vizsgálatai szerint az n-hexán krakkolására alkalmas erősségű savas helyek kialakulásához HY-zeolitoknál két feltételnek kell teljesülni: az Y-rács tartalmazzon (a) olyan négy T-atomból (Si vagy Al) álló gyűrűket, melyben csak egy T-atom alumínium, (b) nem-oktaéderes koordinációjú RKAl atomot. Megállapították, hogy a rácsonkívüli Al oktaéderes formája sem a savasságra, sem a katalitikus aktivitásra nincs hatással. A sűrűséget valószínűsíthetően rácsonkívüli $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ kation befolyásolja, melyben az RKAl koordinációja tetraéderes. Az RKAl induktív hatásához hasonló hatást más Lewis-savak, például a ritkaföldfém-ionok is kifejezhetnek. Ez egyben

magyarázatul szolgálhat arra is, hogy mi lehet a ritkaföldfémek szerepe az ipari gyakorlatban alkalmazott zeolit tartalmú krakk-katalizátorokban.

Az erősen Brönsted-savas centrum kialakulásának említett feltételei csak viszonylag korlátozott számú hidroxilcsoportnál állhatnak fenn. Ez lehet az oka, hogy a krakkaktivitást nagyságrendekkel csökkenti, ha az Al T-atomok körülbelül 10 %-ának megfelelő mennyiségű hidroxilcsoportban a protont Na^+ -ionokkal helyettesítik, vagy ammóniával reagáltatják [11,20]. Az Na^+ - vagy NH_4^+ -ionok, amellet, hogy csökkentik a savas helyek számát (a savasságot meghatározó extenzív tényezőt), csökkenthetik a megmaradó Brönsted-sav sűrűségét (az intenzív tényezőt is) [20d].

A CuY-zeolitok redoxi tulajdonságait elemezve Beyer és munkatársai [21] arra a következtetésre jutottak, hogy hidrogénes redukáláskor csaknem kizárólag Brönsted-savas helyek képződnek, ha a redukálás hőmérsékletét úgy választják meg, hogy csak elenyésző mértékű dehidroxileződés játszódjon le. A Cu^{2+} -ionokat szénmonoxiddal Cu^+ -ionokká lehet redukálni, miközben a CO-ból egyenértékű mennyiségű CO_2 képződik. Feltételezték, hogy redukáláskor az oxigén a zeolit rácsból távozik el, továbbá, hogy a töltésegyensúly a zeolit részleges dezaluminálódásával áll helyre. A javasolt modell szerint a CO_2 -vel egyenértékű mennyiségű AlO^+ lép ki a rácsból, és foglal el kationpozíciót (v.ö. 4.3. fejezet, 1 séma). Ez egyben azt is jelenti, hogy szénmonoxidos redukciókor Lewis-savas helyek képződnek.

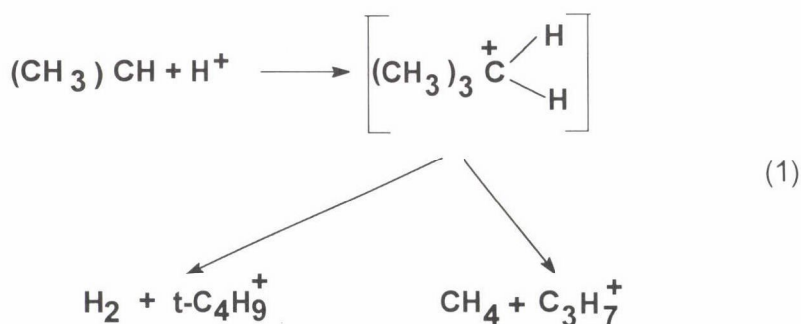
Kézenfekvő volt a gondolat, hogy a Cu-zeolitok redukálásával előállított, főként Brönsted- vagy főként Lewis-savas helyeket tartalmazó zeolitok krakkaktivitásának összevetésével közelebb lehet jutni a krakkreakciók mechanizmusának megismeréséhez.

Az első vizsgálatok arra utaltak, hogy a CO-val redukált (Lewis-savas) katalizátorok krakkaktivitása lényegesen nagyobb, mint a H_2 -vel redukáltaké. Beyer és munkatársai [19] ennek alapján úgy gondolták, sikerült kísérletileg alátámasztani, illetve részleteiben pontosítani a korábban már javasolt krakkmechanizmust [17b]. Bizonyítottak látták, hogy a paraffin-krakkolódás iniciálási lépésében a Lewis-savas hely (AlO^+) hidridiont szakít le a paraffinból, és így képződik a karbéniumion, vagy a Lewis-savas hely egy C-H kötés erős polarizálásával közvetlenül C-C kötés felhasadást vált ki. A paraffin dehidrogéneződése (olefinképződés) véleményük szerint szomszédos Lewis- és Brönsted-savas centrumok együttes hatására mehet végbe [17b, 19].

Napjaink kutatási eredményei [22] sem a Cu-zeolitok szén-monoxidos redukálására javasolt elképzelést [21b,c], sem a Lewis-savas alakulatok közvetlen részvételét a krakkolás

iniciálási lépésében nem látszanak alátámasztani. Több kísérleti eredmény szól amellett, hogy a savkatalizált paraffin reakciók aktív centruma erősen savas Brönsted-centrum, mely képes a gyenge bázis paraffinok protonálására. A reakcióláncot elindító karbéniumionok a protonálódással keletkező pentakoordinált szénatomot tartalmazó karbóniumionok bomlása során keletkeznek. A paraffin izomerizálási és krakkolási mechanizmusról alkotott korszerű elképzeléseket, többek között, Engelhardt és munkatársai [20] közleményei ismertetik. Szerzők az i-bután és a neopentán krakkolást tanulmányozták. Az említett reakciók használata azzal az előnnyel jár, hogy az elsődlegesen képződő karbéniumionokból β -hasadással nem keletkezhetnek termékek, ami a termékeloszlás jelentős egyszerűsödését és könnyebb értelmezhetőségét eredményezi.

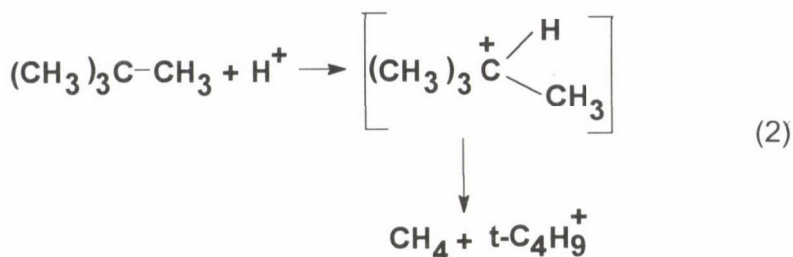
Az elsődleges, unimolekulás, iniciálási folyamat i-butánra a következőképpen adható meg [20]:



Az (1) egyenlet szerinti iniciálást a következő kísérleti eredmények valószínűsítik: *Gyengén savas* zeolit katalizátorokon a H_2 és a CH_4 képződésének sebessége (iniciálás) megegyezik az i-butén- illetve propénképződés sebességével (lánczárás). A bimolekulás hidridtranszfer reakció nem játszódtott le - az izomerizációs reakció terméke, az n-bután nem képződött (a lánc-folytatás sebessége nulla).

Erősebben savas zeolitkatalizátorokon metántól különböző paraffinok is keletkeztek. Ugyanakkor eltérést tapasztaltak az i-butén- és propénképződés és az iniciálási sebesség között. A termékegyben n-butén, etán és etilén is megjelent, jelezve, hogy a katalizátorokon a primer termék olefinek gyors másodlagos átalakuláson mentek át.

A neopentánban csak elsőrendű hidrogénatomok vannak. Iniciáláskor várhatóan a C-C kötés protonálódik:



Engelhardt és munkatársai [20] úgy gondolták, hogy a hidridtranszfer reakciók lejátszódásának is kisebb a valószínűsége, mint a tercier hidrogént tartalmazó i-butánnál, ezért a neopentán krakkolás termékelegeye nemcsak hidrogént, hanem több szénatomos paraffinokat sem fog tartalmazni.

Gyengén savas katalizátorokon a krakkolás nagyjából a várakozásnak megfelelő termékekre vezetett, főként metán és izobutén képződött. A katalizátorok gyorsabban fáradtak, mint i-bután krakkoláskor. A fáradás a primer karbéniumionból keletkező olefinek korábban már ismertetett oligomerizációs, polimerizációs és krakk-reakcióival kapcsolatosan következhetett be. A felülethez erősen kötődő olefinekből és az iniciálási lépésben képződő tercier-butil-karbénium-ionokból oligomer és polimer karbokation vagy hidridtranszfer reakcióban i-bután képződhet. Az oligomer karbokationokból poliolefinek (protontranszfer révén), a poliolefinekből stabilis, alkenil-típusú karbokationok keletkezhetnek (hidridtranszfer révén). A neopentán krakkoláskor tehát már a legenyhébb reakciókörülmények mellett is megjelentek a termékelegyen az említett folyamatokban képződő, másodlagos reakciótermékek: nem várt 2-4 szénatomos olefinek és paraffinok.

2.5. Izoparaffinok alkilezése olefinekkel

Alkilezési reakcióban 4-5 szénatomos izoparaffinok és 2-4 szénatomos olefinek reagáltatásával előnyösen elágazó szénláncú, 6-8 szénatomos paraffinokat, úgynevezett alkilátokat állítanak elő. Az alkilátok oktánszám javító komponensek. Gyártásuk túlnyomórészt ma is homogén katalitikus reakcióban történik. Katalizátorként cseppfolyós HF-et vagy H₂SO₄-et használnak. A reakció heterogén katalitikus megvalósítása jelentős előnyökkel járna. A kutatói erőfeszítések ellenére igazián sikeres megoldás nem született.

Az alkilezési reakció formailag a krakk-reakció fordítottja. Az alkil-karbénium-ionok β -hasadásának terméke az olefin és a rövidebb szénláncú karbéniumion. Utóbbi hidridtranszfer reakcióban paraffinként stabilizálódhat. Alkilezéskor a fordított folyamatnak kell lejátszódni:

először egy rövid szénláncú alkil-karbénium-ion az olefinhez kapcsolódik, majd a kapott karbéniumion hidridtranszfer reakcióban paraffinként stabilizálódik. Kézenfekvőnek látszott az alkilezés katalizátorát a krakk-katalizátorok között keresni. Gárdos és munkatársai [23] a lantánnal ioncserélt Y-zeolitokat tanulmányozták az i-bután 1-buténes alkilezési reakciójában. Vizsgálataikat szakaszos üstreaktorban, folyadékfázisú reaktánseleggyel, nyomás alatt hajtották végre.

A krakkolás és az alkilezés között meghatározó különbség, hogy utóbbi reakcióban az olefin nem termék, hanem reaktáns. A reaktáns olefin könnyebben protonálódik a katalizátor Brönsted-savas helyein, mint a gyengébb bázis paraffin. A keletkezett karbéniumion ezután vagy hidridtranszfer reakcióba lép a paraffin reakciópartnerrel, vagy polimerizációs reakcióba egy másik olefinnel. Az alkilezési reakció szempontjából az a katalizátor a kedvezőbb, melynek polimerizációs aktivitása kicsi, de alkalmas a hidrogéntranszfer reakció kiváltására és a karbokationok stabilizálására.

Azonos körülmények között az i-butánból stabilisabb karbéniumion képződik, mint a n-butánból. Ugyanakkor a n-butének oligomerizációja lassúbb, mint az i-buténé. Az i-bután/n-butén reakció túl azon, hogy a gyakorlat számára is fontos, fenti szempontokat tekintve az alkilezés vizsgálatának is alkalmas modellreakciója. Az alkilezés és az oligomerizáció mellett más, párhuzamos és másodlagos reakciók is lejátszódnak, például buténizomerizáció, önalkilezés, az elsődleges termékek vázizomerizációja, ismételt alkileződése, az alkilátok és az oligomerek krakkolódása. A termékelegy összetételét az egyes reakciók viszonylagos sebessége határozza meg. LaY-katalizátoron például a 8 szénatomos paraffinok hozamát 343 K-en találták maximálisnak. A termék elegy főkomponensei a trimetil-pentán (TMP) izomerek voltak. A 343 K feletti hőmérsékletek a dimetil-hexánok (DMH) képződésének kedveztek, a TMP hozam viszont csökkent. Úgy találták, hogy a hozamok, a szelektivitások, illetve az izomerek eloszlása egyaránt befolyásolható az i-bután/n-butén arány, illetve a hőmérséklet megválasztásával.

Az izoparaffinok számára átjárható, nagyporusú zeolitok ritkaföldfémekkel, AlCl_3 és BF_3 típusú Lewis-savakkal módosított változataival napjainkban is ígéretes kutatások folynak az olefinek paraffinos alkilezésének heterogén katalitikus megvalósítására.

2.6. Hidrogénezés - dehidrogénezés, hidroizomerizálás, hidrokrakkolás

A karbéniumion erős sav. Koncentrációját (élettartamát) a Brönsted-sav és konjugált bázisa, a zeolitrács oxidionja, valamint a karbéniumion és konjugált bázisa az olefin közötti egyensúly határozza meg. Az egyensúly úgy alakul, hogy a sav-bázis pár két tagja közül mindig a gyengébb van túlsúlyban. Mivel az iniciálási lépésben gyakran nem, vagy csak alig keletkezik paraffin (lásd az (1) egyenlet szerinti átalakulásokat), érthető, hogy korábban a láncindítást a tényleges folyamatot némileg egyszerűsítve, a dehidrogénezést kísérő elsődleges olefin képződéshez kapcsolták. Természetesen igaz, hogy olefinnel beindítható a paraffin átalakításának láncfolyamata. A karbéniumionos reakciók enyhébb körülmények között (alacsonyabb hőmérsékleten és kevésbé erős sav katalizátoron) is lejátszódnak, ha a reaktáns paraffinhoz olefint adunk, vagy a savas kontakton fém felvitelével hidrogénező - dehidrogénező funkciójú aktív helyeket alakítunk ki. A fémkomponensen gyökös mechanizmusú folyamatokban végbemehet a paraffin hidrogenolízise, hidroizomerizációja, dehidrociklizálódása is, ugyanakkor új reakcióútra terelődik az ionos mechanizmusú izomerizáció és krakkolódás. A hordozónak a reaktáns molekuláival közel azonos kiterjedésű pórusaiban alakszelektív katalitikus hatásokra kell számítani [24a-d].

A fémek bevitelével előállított zeolitkatalizátorok lehetnek egyfunkciós, tisztán hidrogénező-dehidrogénező katalizátorok (nincs savas funkció), vagy az iparilag még nagyobb jelentőségű hidroizomerizációs és hidrokrakk reakciók katalizátorai (fémkomponenst tartalmazó savkatalizátorok, avagy bifunkciós katalizátorok). Egy egyfunkciós, molekulaszita-hordozós fémkatalizátor lényegében csak alakszelektív hatásával különbözik egy hagyományos, például aktívszén-hordozós fémkatalizátortól.

A fémtartalmú katalizátor katalitikus tulajdonsága számos tényezőtől, többek között a fém diszperzitásától, eloszlásától a zeolitkrisztallit belsejében, és külső felületén, valamint a zeolit hordozó szerkezetétől függ. Alakszelektív katalitikus hatásra a zeolitok pórusaiban lejátszódó reakcióknál lehet számítani, ezért általában kedvezőtlen, ha a zeolit krisztallitok külső felületén is vannak katalitikusan aktív centrumok.

A fémtartalmú zeolitokkal megvalósítani kívánt reakciók egyik fontos csoportja a telítetlen szénhidrogének szelektív hidrogénezése. Tungler és munkatársai [24e] kimutatták, hogy az A- és X-típusú zeolitok Ni^{2+} -ionos formái hidrogénnel még 673 K felett is csak részlegesen redukálhatók. A redukált katalizátorok szemcséinek külső felületén fémnikkel részecskék

képződtek. Elsősorban ezeken, és nem a zeolit belsejében ment végbe a benzol hidrogénezési reakció.

Pd/zeoliton sikerült megvalósítani az acetilén szelektív hidrogénezését etilénné [24f]. A reakciót a zeolit pórusrendszerében elhelyezkedő, finom eloszlású Pd katalizálja. Az olefin polimerizációt a hordozó savas alakulatainak semlegesítésével meg kellett akadályozni, egyébként a keletkező polimer a pórusokat gyorsan eltömte, és a hidrogénezés leállt. A reakcióban előnyösnek bizonyultak a ZSM-5 szerkezetű zeolitok, melyek pórusaiban az oligomerizáció térbelileg gátolt. A hidrogénezési reakciónál alakszelektív hatás nem érvényesül, de a bimolekulás oligomerizáció lassulásában a zeolit köztitermék-alakszelektivitása játszik szerepet.

A savas alakulatok mérgezésének ioncserés vagy impregnálásos módszerénél jobban kézbe tartható megoldásnak látszik egyes alkáli- vagy alkáliföldfém vegyületek, például a CaCl_2 vagy az NaN_3 reagáltatása a fémtartalmú zeolittal szilárd fázisban [24d,k,l]. Oktének hidrogénezésénél Pd/CaZSM-5-katalizátoron reaktáns-alakszelektivitást lehetett kimutatni [24d]. Az n-oktén nagy sebességgel hidrogéneződött, míg a pórusokba behatolni nem képes 2,2,4-trimetil-pentén azonos reakciókörülmények között gyakorlatilag nem telítődött.

A fémkomponenst nem tartalmazó zeolit krakk-katalizátorok nagyon gyorsan fáradnak. Gubicza és munkatársai [24g-j] természetes eredetű és szintetikus mordenit katalizátor készítményeken tanulmányozták az n-hexán hidrokrakkolódását és izomerizációját. A 0,5 % Pt-tartalmú Pt/H-mordenit fáradása lényegesen lassabb volt, mint a megfelelő H-mordenité. Ez várható is, hiszen ha a telítetlen szénhidrogének és a szén-depozitum-képződés prekurzorai hidrogéneződhetnek, a fáradást okozó reakciók visszaszorulnak. De mi lehet az oka, hogy a Pt/H-mordenit kezdeti aktivitása nagyobb, izomerizációs szelektivitása pedig lényegesen nagyobb, mint a H-formaé? Mai ismereteink alapján az aktivitásban tapasztalható különbséget annak tulajdoníthatjuk, hogy a karbéniumion képződése a két katalizátoron eltérő aktív alakulatokon és reakcióutakon valósulhat meg. A Pt/H-mordeniten dominánssá váló izomerizáció arra enged következtetni, hogy a bifunkciós katalizátoron rövidebb élettartamú karbéniumionok képződnek, mint a H-mordeniten, azaz, hogy a Pt/H-mordenit aktív alakulatainak sűrűsége kisebb, mint a H-mordenité. A pórusokban finom eloszlásban Pt^0 szemcséket tartalmazó zeolit sajátosságai tehát nem azonosak egy tisztán sav és egy tisztán fém katalitikus funkciójú zeolitból készített keverék katalitikus tulajdonságaival. Valószínűsíthető, hogy a pórusok belsejében fém-proton addukt alakul ki. A Pt részecské elektronot ad át a zeolitnak,

ezáltal maga pozitív töltésre tesz szert, míg a hidrogén pozitív töltése és egyben a katalizátor sűrűsége kisebb lesz. A proton a fémrészecskékkel kölcsönhatásba lépve ugyanakkor megakadályozza azok agglomerálódását. A sav és a fém együtt alkotja az aktív alakulatot, lehetővé téve, hogy a centrumhoz kötött intermedier többlépéses, sav- és fémkatalizált átalakulásai egyetlen adszorpciós-deszorpciós cikluson belül megtörténhessenek.

A bifunkciós zeolit katalizátorok, ezen belül elsősorban a ZSM-5-típusúak, az egyenes szénláncú paraffinok szelektív hidrokrakkolását és hidroizomerizálását célzó paraffin mentesítési és oktánszám növelési petrokémiai eljárásokban tettek szert kiemelkedő gyakorlati jelentőségre. Az eljárások a zeolit katalizátoroknak azt az előnyös tulajdonságát használják ki, hogy molekulaszita hatásuk révén inkább csak az egyenes szénláncokat alakítják át (reaktáns-alakszelektivitás) [24c].

Az egyenes szénláncú n-dekán hidroizomerizálásával kapott termékelegy sajátos izomerösszetételét egy más típusú alakszelektív hatásnak tulajdonították [24a]. A reakció karbéniumion köztermékéről feltételezték, hogy pozitív töltése protonált ciklopropil-karbénium-ion (PCP) szerkezetben stabilizálódik, és a gyűrű felszakadásával alakulnak ki az egyszerűen metilsubstituált paraffinok. A vizsgált Pt/zeolitok izomerizációs szelektivitásában tapasztalt különbségeket azzal magyarázták, hogy a pórusrendszerek geometriai különbözősége miatt az egyes katalizátorokon más és más a különböző izomerekre vezető PCP köztermékek képződésének sebessége (köztermék-alakszelektivitás).

A savas alakulatok száma és erőssége határozza meg a krakkolódás illetve az izomerizálódás viszonylagos sebességét. Az izomerizálódáson belül a savasság változtatásával befolyásolható az oldallánc-képződés és -eltolódás sebessége [24m].

Az alakszelektivitás második típusára, a termék-alakszelektivitásra jó példa az n-dekán dehidrociklizációs reakciója savas alakulatokat nem tartalmazó Y és ZSM-5 szerkezetű Pt-katalizátorokon [24b]. A szűkebb pórusú, ZSM-5 szerkezetű szilikaliton csekély mennyiségű butil-benzol mellett, melynek diffúziója a pórusokban nagymértékben gátolt, főként naftalin képződött. Utóbbi ugyanis a butil-benzol további dehidrogéneződésével keletkezik és kisebb kritikus átmérője miatt gyorsabban deszorbeálódhat a katalizátorról. A tágpórusú, faujazit szerkezetű Y-zeoliton a főtermékek butil-benzolok, és metil-propil-benzolok. Dietil-benzol mindkét katalizátoron keletkezett, de a szűkebb pórusú katalizátoron lényegesen több paraizomer képződött, mint amennyi az egyensúlyi izomeloszlásnak megfelelően. A p-dietil-

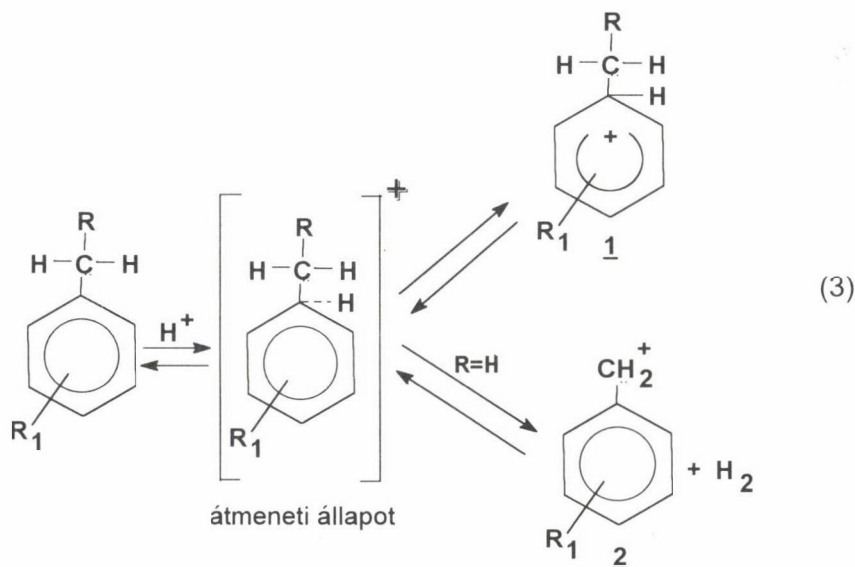
-benzol képződésének kedvez, hogy a másik két izomer diffúziója a molekulák nagyobb térigénye miatt lassúbb.

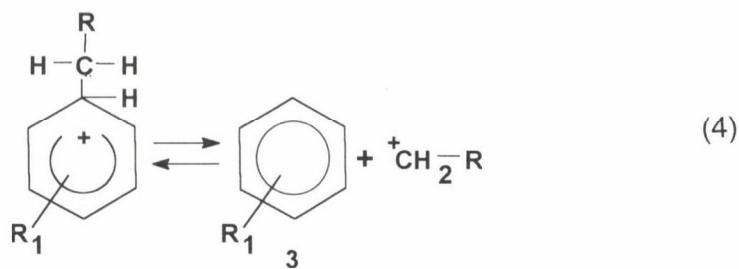
Az n-dekán dehidrociklizálásával kapott termékelegy lényegében megfelel a ciklodekán átalakításakor kapott termékelegynek. A zeolithordozós fémkatalizátorokkal ellentétben a bifunkciós katalizátorokon nem aromások, hanem csaknem kizárólag alkil-ciklohexánok képződtek. A dehidrogénezési mechanizmusok nyilvánvalóan különböznek, de részleteikben ezideig nem ismertek [24b].

2.7. Alkil-aromások izomerizálása, alkilezése, dezalkilezése és átalkilezése.

Az (1) és (2) egyenletekben megfogalmazott, és kísérletileg alátámasztott iniciálási mechanizmus értelmében nincs szükség Lewis-savas alakulatok közvetlen részvételére a paraffinok aktiválásában. Még kevésbé megalapozottak az elképzelések a Lewis-savas helyek esetleges szerepéről az olefinek reakcióiban. A következőekben a szokásostól némileg eltérően, de a szénhidrogének aktiválásáról vallott korszerű nézetekkel összhangban, az alkil-aromások reakcióit is tisztán protonsavas helyek által kiváltott átalakulásokként tárgyaljuk.

A reakció iniciálási lépésében az alkil-benzol protonálódik. Az átmeneti állapotú, aktiválódott rendszerből képződhetnek a reakciók köztitermékei [(3-4) egyenlet].



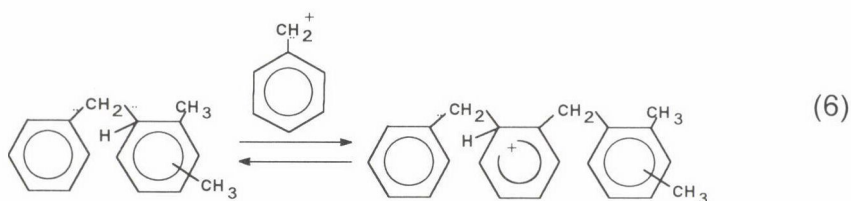
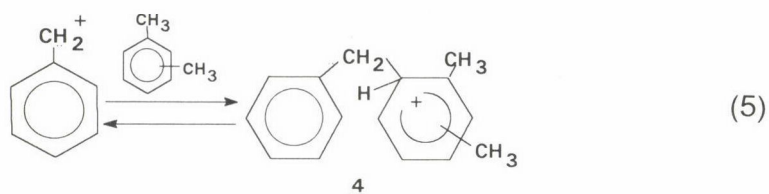


Az egyik lehetséges közttermék az alkil-benzénium-ion [(3) egyenlet, 1 közttermék]. Az ionban az alkilcsoportok kötésfelhasadás nélkül átcusúszhatnak a benzolgyűrű szomszédos szénatomjára (izomerizálódás 1,2-alkilvándorlással). A legegyszerűbb esetben a benzéniumion visszaadja protonját a katalizátornak, és előáll az izomer termékelegy (Izomerizáció I).

Az alkil-benzénium-ionokból az alkilcsoport alkil-kationként lehasadhat [(4) egyenlet]. A primer kationok kis stabilitása miatt metilkation nem, etilkation pedig csak kis valószínűséggel képződhet. Az i-propilkation lényegesen nagyobb stabilitása miatt válhatott a kumolkrakkolás a krakkolás sokat tanulmányozott modellreakciójává. Az alkil-karbénium-ionból protonleadással olefin képződhet. Ez a krakkolási folyamat zárólépése. A reakció eredménye az alkil-aromás dezalkileződése. A (4) egyenlet szerint képződő alkil-karbénium-ion az alifások reakcióinál ismertetett módon láncfolytatási reakcióban is részt vehet. Reakciópartnere lehet az olefin (dezaktiválódásra vezető polimerizáció), vagy egy alkil-aromás (átalkilezés), illetve, hidridtranszfer reakcióban az alkilkationból paraffin is képződhet. Az egymást követő alkilezési, dezalkilezési lépésekben ugyanazon termékek képződése is lehetséges, mint az I típusú unimolekulás izomerizációban (Izomerizáció II).

A dezalkilezési reakció fordítottja az aromások olefines alkilezése. Ilyenkor a valószínű láncindítási lépés az aromásnál bázikusabb olefin protonálódása. Az elektrofil karbéniumion szubsztitúciós reakcióba léphet az aromás gyűrűvel.

Az (1) egyenlet szerintivel analóg átalakulásban az átmeneti állapotból hidrogénlehasadással egy másik közttermék, az aralkilkation képződhet [(3) egyenlet, 2 közttermék]. Az aralkilkationon át vezető reakciók jelentősége akkor válik nagyobbá, ha a (4) egyenlet szerinti dezalkileződés az alkil-karbénium-ion kis stabilitása miatt kisebb valószínűséggel játszódhat le, tehát elsősorban a metil-benzoloknál. Az aralkilkation legfontosabb reakcióiban difenil-, trifenil- vagy polifenil-metán típusú kationok képződnek. Példaként a benzilkation és a xilol reakcióját mutatjuk be:



A difenil-metán típusú kationban [(5) egyenlet, **4** köztitermék] végbemehet a metilcsoportok átcusúzása a szomszédos szénatomokra, a kation visszaadhatja a protont a katalizátornak (lánczárás), vagy a fenilcsoportok egyike lehasadhat (krakkolódás). A hasadás (azaz a pozitív töltés) helyétől függően **4** köztitermékéből képződhetnek xilolizomerek (Izomerizáció III), vagy benzol és trimetil-benzolok (átalkilezés). A lánczárási reakcióban keletkező oligomerek prekursorai lehetnek a katalizátort mérgező hidrogénszegény policiklusos vegyületek (koks) képződésének.

Az aromások átalakítási reakcióiban a zeolit katalizátorok alkalmazásától várható alapvető előnyök az alakszelektív hatáshoz kapcsolódnak. Ebből a szempontból a legfontosabbak a közepes pórusméretű zeolitok, elsősorban a mordenit és a ZSM-5, mivel ezek alkalmasak para-szubsztituált alkil-aromások szelektív előállítására.

A fentiek alapján fogalmazódtak meg a terület kutatási feladatai: a zeolitszerkezet és textúra, a savasság, az anyagtranszport tulajdonságok és a katalitikus tulajdonságok összefüggéseinek feltárása.

A savasság jellemzése a savas alakulatok természetének (Lewis- vagy Brönsted-sav), számának, sáverősségének, helyének és környezetének definiálását jelenti. A sáverősség megadá-sára gyakran egyetlen, korrelációs paraméterként jól alkalmazható jellemzőt használnak, például a Hammett-féle H_o értéket [20d], a savas OH-csoportok frekvenciáját [26d,e] a frekvenciákból számított OH-csoport disszociációs energiát [26h] vagy a félempirikus Sanderson-elektronegativitást [26e]. Ugyanakkor a sáverősség valószínűleg sokkal inkább jellemezhető egy eloszlásfüggvénnyel, mint egyetlen, átlagos vagy jellemző sáverősséget meg-adó mérőszámmal [26d,e].

Tudományos és gyakorlati szempontoktól vezérelve Kalló és munkatársai [25] a xilol izomerizáció irányított megvalósításának lehetőségeit tanulmányozták. A katalizátorokat klinoptilolit és mordenitet tartalmazó közetekből állították elő. A természetes eredetű mordenit és klinoptilolit H-formájának szűk, zeolitos pórusaiba a xilolok nem képesek behatolni, az azakszelektív hatások nem várhatók. A katalizátorok vizsgálata mégis több, említésre méltó megállapításra vezetett. A zeolitikrisztallitok külső felületén lejátszódó xilol izomerizáció sebessége párhuzamosan változott a zeolit Brönsted-savas alakulatainak számával [25a]. Megállapítható volt, hogy a zeolitfázis tömbi jellegzetességei a krisztallitok külső felületén lejátszódó folyamatokat is meghatározzák. A vizsgálatok további értékes eredménye az unimolekulás izomerizáció kinetikájának tisztázása [25b]. Reakciókinetikailag jól értékelhető eredményeket nem fáradó, vagy csak kevésbé fáradó katalizátorokkal lehet kapni. Ilyen katalizátornak bizonyult az ásványi eredetű mordenitből előállított Ag/H-mordenit. Meta-xilolból az orto- és a para-izomerek véges kezdeti sebességgel képződtek, de utóbbiak közvetlen egymásba alakulása gyakorlatilag nem ment végbe. A kísérleti eredmények elemzése alapján megállapítható volt, hogy a xilol izomerizáció Langmuir-Hinshelwood kinetikával leírható konszekutív, unimolekulás reakció, melynek sebességhatározó lépése egyetlen adszorbeált közti-termék átalakulása. Az igazolt kinetikai séma az 1 közti-terméket [(3) egyenlet] feltételező reakciómechanizmussal van összhangban (Izomerizáció I). A 2 és 3 közti-terméken [(3) és (4) egyenlet] átmentő reakciók nem, vagy alig játszódhattak le. Ezek a közti-termékek utat nyitottak volna a katalizátor gyors fáradásához vezető reakcióknak is, de természetesen a II és a III izomerizációs mechanizmusokhoz egészen más kinetikai kép is tartozik.

Ellentétben a természetes mordenitből előállított katalizátorral, a xilolok számára átjárható pórusokat tartalmazó szintetikus mordenit Ag/H-formája a xilolizomerizációs reakcióban gyorsan fáradt. A különbözőségek feltehetően a hozzáférhető savas alakulatok számának és saverősségének különbözőségéből adódnak, de okainak részletes feltárására összehasonlító vizsgálatokat nem végeztek.

A xilol izomerizáció és -diszproporcionálódás jellemző vonásai és a katalizátor szerkezete, ill. savassága közötti összefüggéseket szintetikus mordenit, valamint Y- és ZSM-5-zeolitok H-formáin tanulmányozták [26a-i]. A hidrogén parciális nyomásának növelése vissza-szorította a xilol diszproporcionálódását ezzel valószínűsítve, hogy a reakció iniciálása főként a (3) egyenlet szerinti dehidrogéneződéssel játszódhat le. A folyamat részleteit illetően a paraf-finok krakkolási mechanizmusával kapcsolatban már ismertetett, hagyományos nézeteket fogadták

el. Eszerint a benzilkation (2 köztitermék) úgy képződik, hogy egy Lewis-savas hely hidridiont szakít le a metilszubsztituensből. Ezt az elképzelést megerősíteni látszott az, hogy a diszproporcionálódási reakció kezdeti sebességét arányosnak találták a mordenit erősen savas Lewis-centrumainak koncentrációjával [26d,e]. Megjegyezzük, ilyen korreláció nem csak akkor állhat elő, ha Lewis-centrumok váltják ki a benzilkation képződést, hanem például akkor is, ha induktív hatásukra a centrumok koncentrációjával arányos mennyiségben képződnek azok az erős Brönsted-savas helyek, melyeken két egymáshoz közel adszorbeálódott xilol molekulából difenil-metán típusú köztitermék alakulhat ki. Ezzel összhangban a diszproporcionálódási reakció valószínűsége csökken, ha a savas helyek száma és a reaktáns parciális nyomása (borítottság) kicsi. Ugyancsak a diszproporcionálódás ellen hat, ha a terjedelmes difenil-metán típusú köztitermék kialakulása a zeolit katalizátor pórusaiban térbelileg gátolt.

A Brönsted-savas helyek száma és erőssége, valamint az izomerizáció kezdeti sebessége között egyértelmű összefüggést nem lehetett kimutatni. Ez nem meglepő, hiszen az izomerizációs reakció egyidejűleg többféle mechanizmussal is lejátszódhat. A xilol izomerizáció sebességét a uni- és a bimolekulás izomerizáció sebességének összege adja meg. Szigorú arányosság csak az unimolekulás izomerizáció sebességi állandója, és a reakcióban aktív Brönsted-savas helyek száma között lenne várható.

Az etil-benzol diszproporcionálódási reakciójában a pentaszil zeolitok és a dezaluminált mordenit aktivitása szigorú arányosságot mutatott a savas OH-csoportok számával [26j]. A reakció valószínűleg a xilol diszproporcionálódástól eltérő mechanizmussal, főként dezalkileződési-alkileződési lépéseken keresztül játszódhatott le [(4) egyenlet]. Fölös mennyiségű benzol vagy toluol jelenlétében, az átalkilezés volt az etil-benzol vagy a kumol jellemző reakciója [26k].

A pórusméret alapvetően az alakszelektivitást határozza meg. A zeolit katalizátorokkal előállított termékelegek az egyensúlyinál nagyobb koncentrációban tartalmazhatják a kisebb kritikus átmérőjű izomereket - a xilolok közül a p-xilolt, a trimetil-benzolok közül az 1,2,4-trimetil-benzolt [26a,f].

A téridő növelésével a reakcióelegy összetétele az egyensúlyi összetétel irányába mozdul el. Dialkil-aromások zeolitokon végbemenő átalakulásainál ez egyértelműen a para-izomerre vonatkozó szelektivitás csökkenését jelenti [27a].

A HZSM-5-katalizátorokon a toluolból etilénis alkilezéssel etil-toluolokat lehet előállítani [27]. A toluollal és az etil-toluollal ugyanakkor valamennyi említett izomerizációs és átal-

kilezési (diszproporcionálódási) reakció játszódhat, mely 1-4 típusú köztermékeken át egyáltalán lehetséges. Megfigyelték, hogy a HZSM-5-katalizátor paraszelektivitása a katalizátor fáradásával nő. A paraszelektivitás javulását úgy is el lehetett érni, hogy az erősen savas helyeket szervesen adalékanyagokkal vagy szerves bázisokkal mérgezték. A jelenséget többféle hatásnak tulajdonították. Kimutatták, hogy nőtt a különbség a para- és a többi dialkil-izomer diffúziós sebessége között, továbbá, hogy a zeolit kristallitok külső felületén, ahol alakszelektív hatás nem érvényesül, az aktív helyek mérgeződtek. Ezek a tényezők értelemszerűen a paraszelektivitást javítják. Kalló és munkatársai [27] arra a következtetésre jutottak, hogy mégsem ezek a hatások az elsődlegesek. A HZSM-5-katalizátor alak-szelektivitása magából a zeolit szerkezetéből fakad: a p-etil-toluol az elsődleges termék, aminek a továbbalakulását kell megakadályozni. A paraszelektivitást lényegében a téridő változtatása befolyásolja. A paraszelektivitás a téridő csökkenésével a várakozásnak megfelelően nőtt. A lényeges felismerés az, hogy az alakszelektivitás egyformán változott, akár a betáplálási sebességet növelték, akár a katalizátor mennyiségét csökkentették, adott esetben oly módon, hogy az aktív helyek egy részét mérgezték. A nemkívánatos reakciók visszaszorítása növelte, az aktív helyek számának csökkenése viszont csökkentette a p-etil-toluol hozamát. Végeredményben a p-etil-toluol hozam a szelektivitás függvényében haranggörbe szerint változott. A mérgezési kísérletek alapján valószínűsíthető volt, hogy valamennyi észlelt reakció Brönsted-savas aktív centrumon játszódik le [27b,c].

A toluol metilcsoportjának metanolos metilezésekor az érdeklődés a zeolitok bázikus tulajdonságai felé fordult. Az X-típusú zeolitok alkálifémionos formáin xilokat, etil-benzolt és sztirolt tartalmazó termékelegyet állítottak elő [28a]. A toluol metilcsoportjának alkileződését bázikus helyek katalitikus hatásának tulajdonították.

A savas és bázikus sajátosság viszonylagos jellegéből fakad, hogy a zeolitok a náluk erősebb savakkal szemben bázisként viselkednek, azaz a sav átadhatja protonját a "zeolitsav" konjugált bázisának, a zeolitrács oxidionjának. Dezaluminált HY-zeolitokról kimutatható volt, hogy szerves savakkal, például ecetsavval szemben bázikus, bázisokkal, például piridinnel szemben savas tulajdonságokat mutatnak [28]. Az oxidiont tekinthetjük mint Lewis-bázist, a rácsöltést kompenzáló kationt pedig mint Lewis-savat. A zeolitrácson annál nagyobb az elektron-sűrűség, minél nagyobb a zeolit alumíniumtartalma, és minél kisebb a rácsöltést kompenzáló kation polarizációs ereje, azaz minél gyengébb Lewis-sav a kation.

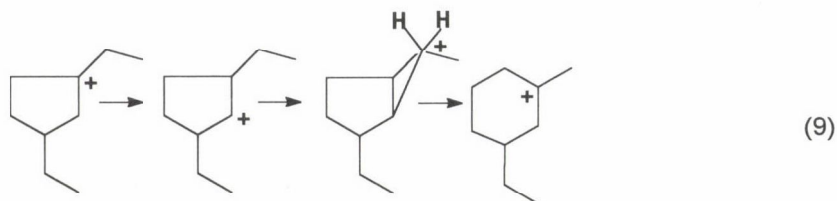
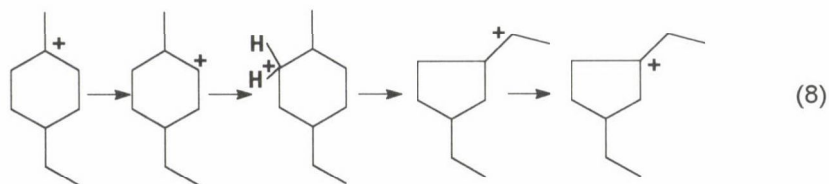
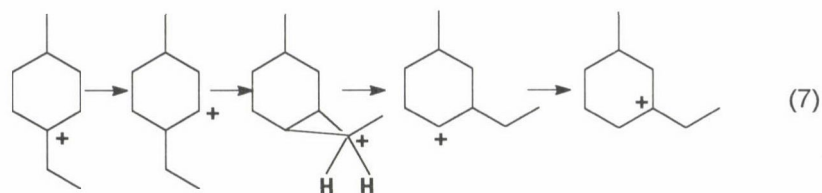
Az X-zeolitok alkálifémionos formáiban az oxidion elég erős Lewis-bázisnak bizonyult ahhoz, hogy protonabsztrakcióval előidézzék a toluol anionos mechanizmusú alkilezését. A toluolból benzilanion, a metanolból formaldehid képződhetett, melyek kondenzációs reakciójában keletkezhetett a sztirol. A formaldehid jelentős része nem vett részt az alkilezésben, hanem elbomlott. A hidrogén bomlástermékkel a sztirol egy része etil-benzollá hidrogéneződött [28a].

A metilcsoportban alkilezett termékek az X-zeolit legbázikusabb formáján, a pórusaiban cézium-oxid zárványokat is tartalmazó céziumionos formán képződtek a legnagyobb szelektivitással. Ugyanakkor a 8 szénatomos alkil-aromásokra vezető reakcióban a legkisebb aktivitása az alkálifémionos formák közül ennek a zeolitnak volt. Az aktivitáscsökkenéssel párhuzamosan csökkent a katalizátor szorpciós kapacitása, és jellemző röntgensugár reflexióinak intenzitása. Az adszorpciós kapacitás, és a röntgendiffrakciós csúcsok intenzitása alapján általában következtetni lehet a zeolitartalomra, illetve a zeolit szerkezet összeomlásának mértékére [28c-e]. A CsX mintánál tapasztalt változás mégsem tulajdonítható irreverzibilis szerkezeti károsodás következményének, hiszen a Cs^+ -ionokat elég volt Na^+ -ionokra cserélni, hogy az X^- -zeolitra jellemző szorpciós és röntgendiffrakciós tulajdonságok helyreálljanak [28a,d].

A zeolitokon lejátszódó báziskatalizált folyamatok tanulmányozása még alig jutott túl az első lépéseken. A jövőben az alkálifém-oxidok mellett a zeolit pórusaiban stabilizált bázikus alkálifém klaszterek katalitikus tulajdonságainak kutatása kerülhet előtérbe. A nátrium zárványok kialakításánál jól hasznosítható lehet a Fejes és munkatársai [16c-e; 24k,l] által javasolt módszer, melynél zeolitra felvitt nátrium-azid szabályozott bontását valósítják meg.

2.8. Alkil-aromások hidroizomerizálása és hidrodezalkilezése

Hidrogén és hidrogénező-dehidrogénező komponenst tartalmazó, savas katalizátorok jelenlétében az alkil-benzolok átalakulásai számára új, alkil-ciklohexil-kationokon át vezető reakcióutak nyílnak meg. A p-etil-toluol izomerizáció csúcán protonált ciklopropil-karbénium-ion köztiterméken keresztül [(7) egyenlet szerinti, u.n. külső alkileltolódással], valamint gyűrűösszehúzódáson és kitáguláson át vezető lépéseken keresztül [(8)-(9) egyenlet szerinti, u.n. belső alkileltolódással] mehet végbe [29].



Az említett reakciókban cikloalkánok és cikloalkének keletkezhetnek, az etilszubsztituensből két metilszubsztituens képződhet, továbbá lejátszódhatnak a savkatalizált izomerizációs, dezalkilezési és átalakulási reakciók is. A termékelegy összetételét, az aktív alakulatok természete és a reakciókörülmények mellett, a zeolitkatalizátor reaktáns- és köztitermék-alakszelektivitása befolyásolhatja [24d, 29].

A petrokémiai iparban a toluol katalitikus hidrodemetilezésével benzolt állítanak elő. A reakcióban általában oxidkatalizátorokat használnak. Papp és munkatársai [30a,b] a reakció kinetikájának és mechanizmusának tisztázását tűzték ki célul. Vizsgálataikhoz katalizátorként egy természetes eredetű klinoptilolit K-, Mg- és La-ionos formáit használták. A katalizátorok kinetikai vizsgálatokra igen alkalmasnak bizonyultak, mivel aktivitásuk hosszú időn át nem változott. A klinoptilittal ellentétben az LaHY-katalizátorok azonos reakció-körülmények között gyorsan fáradtak [30c]. Az eltérő viselkedésre magyarázatul szolgálhat, hogy a klinoptilolitban Brönsted-savas helyek nem voltak [10], a toluol átalakulása pedig csak a klinoptilolit kristallitok külső felületén játszódhatott le; ezzel szemben az Y-típusú zeolit hozzáférhető pórusrendszerében a toluol erős Brönsted-savas centrumokkal léphetett kölcsönhatásba.

A reakciókinetikai analízis alapján Rideal-Eley-mechanizmust lehetett valószínűsíteni. A demetilezés sebességmeghatározó lépése az adszorbeált toluol és a gázfázisú hidrogén reak-

ciója. A reakció eredménye adszorbeált benzol és gázfázisú metán. Kimutatták, hogy a reakció azonos aktivitású aktív helyeken játszódik le, továbbá, hogy az aktivitás arányos a klinoptilolitba ioncserével bevitt két- és háromértékű kationok egyenértékben kifejezett mennyiségével [30a].

2.9. Heteroatomot tartalmazó szerves vegyületek előállítás és reakciói

A szénhidrogén-kémianál lényegesen nagyobb és változatosabb területen a zeolitkatalízis gyors térhódítása ellenére sem jutott túl lehetőségei feltárásának kezdeti szakaszán.

Savas katalizátorokon N-alkil-anilinek izomerizálásával gyűrűben alkilezett anilineket állítottak elő. Az alakszelektív zeolitkatalizátorok alkalmazása akkor különösen előnyös, ha a céltermék a paraizomer [31a].

A klórozás ionos mechanizmusú reakcióútra terelésével a metán metil-kloridra szelektív klórozását lehet megvalósítani [35b]. A reakcióban keletkező sósav hatására a zeolit savkatalizátor zeolitrácsából alumínium lép ki, a katalizátor savassága csökken a klórozás pedig egyre inkább a monoklór származékra nem szelektív, gyökös mechanizmusú reakcióútra terelődik [31b].

Olefinok és víz vagy kén-hidrogén addíciós reakciójában alkoholok és merkaptánok állíthatók elő. A zeolitok az olefinok hidratálásában nem jönnek szóba a gyakorlatban használt Brønsted-savas ioncserélő műgyanta katalizátorok mellett, a merkaptánok ill. szulfidok előállítására viszont kiválóan alkalmazhatók [32]. Az addíciós reakciók közös vonása, hogy sebességmeghatározó lépésükben gázfázisú olefin reagál adszorbeált H_2O vagy H_2S molekulával.

A H-zeolitok mindkét reakcióban aktívak, de aktivitásuk csak a hidratálásban állandó, hidroszulfurálásban gyorsan fáradnak. A reaktánsok és a katalizátor kölcsönhatása a reakcióknál alapvetően különböző. A víz protonált formában, H_3O^+ ionként kötődött meg, a gyenge sav kén-hidrogén elsősorban fizikailag adszorbeálódott. A kén-hidrogén adszorpcióját Raskó és munkatársai [33] faujazit típusú zeolitokon infravörös spektroszkópiai módszerrel tanulmányozták; az Na-formákon a disszociatív kemisorpció, a H-formákon a fizikai adszorpció volt a H_2S megkötődésének jellegzetes módja.

A reakciókinetikai vizsgálatok szerint a hidratálásban a hidroxóniumion az aktív hely. A H_3O^+ ionon aktiválódó vízmolekula addíciójával 1-buténből 2-butanol keletkezhet [32a-c].

A gyengén adszorbeált H_2S nem képes meggátolni, hogy a protonsavas helyeken merkaptánképződés mellett olefinpolimerizáció is lejátszódjon, és a kokszképződés miatt a

katalizátor aktivitását gyorsan elveszítse. A legaktívabbnak a zeolitoknak azok a fémionos formái bizonyultak, melyeken az addíciót megelőző reakciólépésben a H_2S a zeolit kationjaival erős kölcsönhatásba lépve heterolitikusan disszociálódhat. Infravörös spektroszkópiai vizsgálatokkal kimutatták, hogy az OH- és SH-csoportok képződésére vezető disszociáció a zeolitok legtöbb fémionos formáján játszódik. A képződő savas hidroxilcsoportok szerepe az addíciós reakcióban nem tisztázott. Kedvezőbbnek a kevésbé savas, kisebb oligomerizációs aktivitású katalizátorok bizonyultak [32c-g]. A CdX-zeolit az etilénből és kén-hidrogénből kiinduló merkaptángyártás gyakorlati követelményeknek is megfelelő aktivitású katalizátora [32h].

A reakcióelegy adott esetben a zeolit átmenetifém-ionjait redukálhatja, illetve a többértékű fémionok elektrosztatikus terében játszódhat a víz heterolitikus disszociációja. Mindkét folyamatban savas hidroxilcsoportok keletkeznek. Nem egyszerű az olyan katalitikus átalakítások megvalósítása, melynek aktív centruma átmenetifém-kation, protonsavas helyeken viszont nemkívánt mellékreakciók játszódhatnak le. Ilyen például az acetilén-szénhidrogének hidratálási reakciója, ahol a vízaddíciót átmenetifémionok katalizálják [34]. A pozitív standard elektródpotenciálú fémek ionjait az acetilén inaktív fémmé redukálja; az ionok redukálásával párhuzamosan keletkező savas hidroxilcsoportok ugyanakkor kiváltják a termék acetaldehid polikondenzációját. Mind a redukálódási, mind a polimerizációs folyamat végeredményben a katalizátor dezaktiválódását okozza. A nem redukálódó fémionok közül zeolitokban a Cd^{2+} -ionokat találták a legaktívabbnak. Állandó aktivitású katalizátort kaptak, ha a Brönsted-savas helyeket semlegesítették. Érthetően állandó aktivitásúnak bizonyult a Cd-klinoptilolit [34], melynek kétértékű kationos formáin, mint ismeretes [10], víz disszociációjával savas OH-csoportok nem képződnek. A kinetikai vizsgálatok szerint a reakció azonos típusú aktív helyeken adszorbeálódott víz és acetilén között játszódik le Langmuir-Hinshelwood-féle mechanizmussal, erősen adszorbeált víz és gyengén kötött acetilén között [34b].

A nem túl szélsőséges reakciókörülmények termodinamikailag rendszerint az alkoholok dehidratálásának kedveznek. Molnár és munkatársai [32i,j] a diolok dehidratálását tanulmányozták különböző savasságú faujazitokon. Az 1,4- és 1,5-diolok jellegzetes reakciója a ciklikus éterképződés volt. Az 1,3-diolokból konjugált diének az 1,2-diolokból karbonilvegyületek képződtek.

3. Szervetlen vegyületek reakciói zeolitkatalizátorokon

A CO, NO_x, H₂S és SO₂ katalitikus redukálásával vagy oxidálásával környezetre nem káros anyagok vagy vegyiparilag hasznosítható termékek állíthatók elő, például CO₂, N₂, O₂, illetve kén (H₂S + 1/2 O₂ → H₂O + S; 2H₂S + SO₂ → 2H₂O + 3S) [33], kén-trioxid (SO₂ + 1/2 O₂ → SO₃) [35a], vagy szénhidrogének (Fischer-Tropsch szintézis) [36].

A CO hidrogénes redukálására alkalmas hordozós vaskatalizátorok aktív alakulatait a katalizátor prekursorából a reaktánsok alakítják ki. Az aktiválódási folyamatot az Fe³⁺-ionok redukálódása vezeti be. Lázár és munkatársai [36a,b] T-atomként és ioncsere pozícióban Fe³⁺-ionokat tartalmazó zeolitokat vizsgáltak. Mivel az Fe³⁺-ionok a zeolitokban nem vagy alig redukálódtak, a zeolitok metanolszintézisben inaktívak vagy csekély aktivitásúak voltak. A reakcióban aktív Pd-zeolitokról megállapították, hogy aktivitásuk és metanol-szelektivitásuk Fe- és La-promotorokkal jelentősen javítható. A promotorok aktivitásnövelő hatásukat a Pd részecskék stabilizálásával fejthetik ki. A szelektivitás javulása, Mössbauer-spektroszkópiai vizsgálataik szerint, PdFe kétfémes ötvözet részecskék kialakulásával kapcsolatos [36c-e].

A zeolitkatalizátorok a jövőben elsősorban a levegőtisztaság védelmében tehetnek szert jelentős szerepre [35c].

Szinte valamennyi magas hőmérsékleten megvalósított égetési folyamatban, így a belsőégésű motorokban is, környezet- és egészségkárosító nitrogén-monoxid keletkezik. Az alacsonyabb hőmérsékletek (<1200 K) termodinamikailag az N₂ és az O₂ képződésének kedveznek. Az NO-bomlás mégsem megy végbe, mert a bomlási reakció kinetikailag gátolt. Kézenfekvő megoldás lenne az NO-emisszió csökkentése a nitrogén-monoxid katalitikus bontásával. A reakció megvalósítására tett kutatói erőfeszítések eddig nem vezettek gyakorlatban hasznosítható eredményekre.

Napjainkban az NO-emisszió csökkentésének legjobb módszere az NO katalitikus redukálása. Az erőművi és nitrogénipari véggázok tisztításánál alkalmazott redukálószer általában földgáz vagy ammónia [35b,c]. A benzinüzemű járművek légszennyezésének csökkentésénél redukálásra célszerűen a kipufogógázban mindig jelenlévő szén-monoxidot, hidrogént és szénhidrogéneket hasznosítják. Az eljárásokat oxidkatalizátorokkal, illetve oxidhordozós nemesfém-katalizátorokkal valósítják meg [35a-e].

Az alkalmazott katalizátorok hatásfoka csak akkor megfelelő, ha a benzinmotorból kilépő gázelegyben a redukáló és oxidáló komponensek viszonylagos mennyisége nem tér el jelentős mértékben attól, amit a megvalósítani kívánt reakciók sztöchiometriája meghatároz. A

levegő/üzemanyag tömegarány szabályozásával érik el, hogy a katalizátorral mindenkor a katalitikus konverzió számára legkedvezőbb összetételű gázelegy érintkezzen. Az üzemanyag-fogyasztás szempontjából viszont a sztöchiometrikusnál nagyobb (14,7 helyett körülbelül 20) levegő/benzin tömegarány az előnyös. Olyan katalizátorra lenne ezért szükség, mellyel oxigénfeleslegben is megvalósítható az NO_x szelektív redukálása vagy bontása.

A kutatásoknak a közelmúltban két felismerés adott új lendületet: (a) a CuZSM-5-katalizátorok minden korábban vizsgált katalizátornál aktívabbak az NO-bontásában; (b) szénhidrogénekkal fölös oxigén jelenlétében is megvalósítható a NO katalitikus redukálása nitrogénné. A katalitikus eljárások kidolgozásánál a fejlesztés fő irányait a reakciók kinetikájának és mechanizmusának ismeretében lehetne kijelölni.

3.1. Az NO és az N_2O redukálása és bontása

Oxid- vagy fémkatalizátorokon, az általánosan elfogadott nézetek szerint, az átalakulást az NO disszociatív kemiszorpciója vezeti be, majd megtörténik a keletkező adszorbeált atomok rekombinálódása: bomlásnál N_2 -vé, és O_2 -vé, szén-monoxidos redukálásnál N_2 -vé és CO_2 -vé.

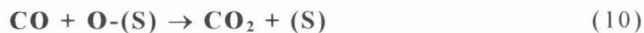
Pd/HY-katalizátoron Raskó és munkatársai [35a] infravörös spektroszkópiával NO és CO érintkeztetésekor felületi NCO-képződést mutattak ki. Eredményeikből arra lehetett következtetni, hogy az NO-redukálás egyik lehetséges átmeneti állapota az (NO)-Pd-(CO) komplexum. A komplexum alacsony hőmérsékleten stabilis, magasabb hőmérsékleten viszont adszorbeált N-atomra és CO_2 -re eshet szét. Az adszorbeált N-atom és CO reakciójában képződhet a felületi izocianát. Az izocianát stabilitása nemesfémeken igen kicsi, kimutatása a Pd/HY-katalizátoron azáltal vált lehetővé, hogy a Pd kristallitokon képződött NCO a zeolithordozón megkötődve stabilizálódott. A felületi izocianátok helye és szerepe az NO redukálás mechanizmusában még ma sincs megnyugtatóan tisztázva.

A zeolitrács negatív töltését kompenzáló kationok között ható elektrosztatikus taszító erők, illetve a kationok és a rács között fellépő vonzóerők együttes hatására a kationok a zeolitokban egymástól jól elkülönülve, az Si/Al-aránytól függően, esetenként akár több nanométer távolságban helyezkednek el. Egyetlen fématomon kevéssé valószínű, hogy az NO-disszociáció lejátszódhat. Az NO redukálása és bomlása tehát valószínűleg más reakcióúton mehet végbe átmenetifém-zeolit katalizátorokon, mint fémeken és fémoxidokon. A kationok vegyértékváltozásaik révén segíthetik elő a reaktánsok között lejátszódó elektronátadási folyamatokat. A katalitikus ciklus egymást követő lépéseiben az ion oxidált illetve redukált formái

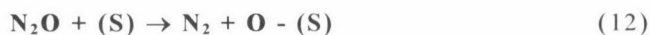
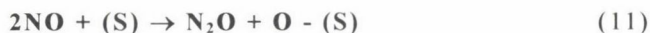
lépnek kölcsönhatásba a reaktánsokkal, azaz a katalizátoron *redoxi mechanizmusú* reakciók játszódhatnak le. A vegyértékváltozás oxigénleadással, illetve -felvétellel valósul meg. A folyamatban résztvevő oxigén kémiai környezete nem egészen ismert. A lehetséges mechanizmust leíró következő egyenletekben (S) azt az atomot vagy atomegyüttest jelöli, melyhez a katalitikus átalakulásban résztvevő oxigén kapcsolódik.

Az NO és az N₂O katalitikus redukálását szén-monoxiddal a következő egyenletekkel lehet megadni:

Redukálási lépés:



Oxidációs lépések:



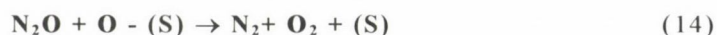
A (10) és (11) egyenlet szerinti reakciókat külön-külön vizsgálva megállapították, hogy az Fe- és a Cu-zeolitokban a fémionok egy elektront vesznek fel, illetőleg adnak le. Csaknem teljes az egyetértés abban, hogy az NO_x redukálás vagy bontás aktív centruma az Fe³⁺/Fe²⁺ illetve a Cu²⁺/Cu⁺ redoxi ionpár lehet.

Az NO és az N₂O katalitikus bomlása redukáló reakciópartner nélkül megy végbe. Jogosan merülhet fel a kérdés, hogy egyáltalán redoxi mechanizmussal játszódik-e le a bomlási reakció [35e]. Ismeretes, hogy vákuumban vagy inert gázban 650 K feletti hőmérsékleten a Cu-zeolitok oxigéndeszorpcióval redukálódnak [21, 35f,g]. Hall és munkatársai [35e] szerint a katalitikusan aktív zeolitokban a fémionok spontán redukálódása reakció-hőmérsékleten a reakció-elegy jelenlétében is végbemehet. A bomlási reakció állandósult állapotában a redukált ionok számát az O₂deszorpció [(13) egyenlet, jobbról balra] sebessége és a redukált ionok oxidálódási reakcióinak [(11-12) egyenlet] sebessége közötti egyensúly határozza meg. A (11-13) egyenlet szerinti redoxi mechanizmus összhangban áll a nitrogén-monoxid-bomlás Cu-zeolitokon kísérletileg meghatározott sebességi egyenletével, a (12-13) egyenletek pedig megfelelően írják le az N₂O-bomlás lehetséges mechanizmusát.

Az oxidion-eltávolítással vagy oxigénatom-felvétellel járó folyamatok két elektron átadásával valósulnak meg. A fémionok oxidációs állapotának egyelektronos változása mellett ez csak úgy mehet végbe, ha a folyamatban két fémion vesz részt. Spektroszkópai vizsgálatok valószínűsítették, hogy a dehidratált Y-zeolitok többértékű fémionos formáiban rácsonkívüli-

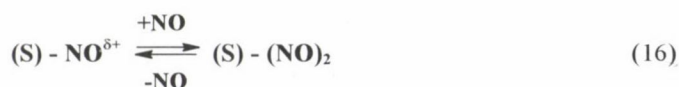
-oxigénnel (RKO) összekapcsolt ionpárok lehetnek jelen [22]. Az egy oxigénatom átmenetével járó redoxi reakciók [(10-12) egyenlet] valószínűleg az RKO leadásával illetve két szomszédos fémion közti oxigénhíd kialakulásával játszódnak le. De hogyan mehet végbe a négyelektronos O_2 -deszorpció folyamat, vagy az oxigénes oxidáció, hiszen ezekben a folyamatokban egy-szerre négy fémion oxidációs állapotának kellene megváltozni [(13) egyenlet]? További lényeges kérdés, hogy miért aktívabbak a CuY-zeolitoknál a nagyobb szilíciumtartalmú CuZSM-5-katalizátorok? Utóbbiak, még az ioncsere kapacitásánál több Cu^{2+} -iont tartalmazó úgynevezett "túlcserélt" készítmények is, fajlagosan kevesebb Cu^{2+} -iont tartalmaznak, mint a CuY. Figyelemreméltó felismerés volt, hogy a CuZSM-5-zeolitok az NO-bontásban éppen a túlcserélt által válnak aktívvá [35j].

Az FeY-katalizátoron végzett vizsgálatok arra utaltak, hogy talán mégsem kizárólag az O_2 -deszorpció a redoxi mechanizmusú bomlás egyetlen lehetséges redukálási lépése. A kísérleti tapasztalatok röviden a következőekben összegezhetők: az előredukált FeY-katalizátor Fe^{2+} -ionjait az NO nitrogénfejlődés közben Fe^{3+} -ionokká oxidálta. Az oxidált katalizátor kialakulásával egyidejűleg a nitrogénképződés megállt. Az N_2O -bontásban ugyanez a katalizátor állandósult aktivitású állapotba került [35i]. Az FeY nemcsak az N_2O -, hanem az NO-bontásban is aktív katalizátor lehetne, ha (13) egyenlet szerint redukálódhatna. Fel kellett tételezni, hogy az N_2O képes lehet az FeY-katalizátor oxidált formáját redukálni [(14) egyenlet].



Amennyiben a redukált alakulatok oxidálódása a reakció állandósult körülményei között (15) egyenlet szerint menne végbe, ez azt jelentené, hogy az N_2O az FeY-katalizátor hatására, az NO-tól eltérően, "önmaga redukálószerévé" válhatott.

Az NO bomlás mechanizmusának egyik lényeges kérdése, hogy miként történik meg az NO molekulák nitrogénatomjainak kapcsolódása. Az általánosan elfogadott nézetek szerint a kötések átrendeződése két nitrogénatomot tartalmazó átmeneti komplexumban, például adszorbeált dinitrozil komplexben valósulhat meg. A dinitrozil képződményen keresztül lejátszódó bomlás lehetőségét elméleti számítások támasztják alá. Infravörös spektroszkópiával kimutatták, hogy a Cu^+ -ionokhoz kötődő NO képződmények között a következő egyensúly áll fenn [35f,h]:



Az alacsonyabb hőmérsékletek és nagyobb NO nyomások a dinitrozil (vagy dimer) képződésnek kedveznek. A CuY és a CuZSM-5 katalitikus aktivitásában mutatkozó különbség összefüggésben lehet azzal a tapasztalattal, hogy a CuZSM-5 alkalmasabb a dinitrozil képződmény stabilizálására, mint a CuY [35f,h]. Reakciókörülmények között ($> 600\text{ K}$) csak Cu^+ - és Cu^{2+} -ionokon adszorbeált NO monomerhez rendelhető infravörös abszorpciós sávokat lehetett megfigyelni, továbbá az NO oxidálódásával keletkező felületi képződmények sávjait. Utóbbiak kétségtelenül nitro-, nitráto- és nitrító csoportokhoz rendelhetők, de a képződmények és a sávok megbízható egymáshoz rendelését még nem sikerült elvégezni [35f]. A kísérleti eredmények egyik lehetséges értelmezése, hogy (16) egyensúly szerint kicsiny koncentrációban felületi dinitrozil képződik, és a dinitrozilképződéssel kerül a rendszer az NO-bomlást megelőző tranziens állapotba [35h].

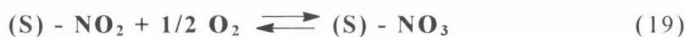
Az infravörös spektroszkópiai vizsgálatok alapján nem lehetett kizárni azt a lehetőséget, hogy a reakció köztiterméke $\text{ON-Cu}^{2+}\text{-NO}_2$ típusú adszorbeált komplex (mely komplexben az NO_2 kötődhet nitrogénjén vagy oxigénjén át). A köztitermékekre és a köztiterméken keresztül N_2 -re és O_2 -re vezető reakciókat a (17-18) egyenlet adja meg.



Mint (14) egyenletben az N_2O , a (17) egyenlet szerint az NO léphet reakcióba a CuZSM-5-katalizátor oxigénjével, és a képződő $(\text{S})\text{-NO}_2$ komplexből képződhet a bomlási reakció köztiterméke, az adszorbeált nitrozil-nitro komplex.



Az oxigén kísérletileg tapasztalt inhibíciós hatásának értelmezésére feltételezték, hogy az O_2 a (17) egyenlet szerint képződő felületi intermedierrel reagálva aktív helyeket szüntethet meg.



A gyakorlat számára az NO-bontásban legaktívabb CuZSM-5-katalizátorok sem eléggé aktívak. A reakciót a hőmérséklet emelésével sem sikerült a kívánt mértékben felgyorsítani, mivel 773-823 K-nél magasabb hőmérsékleteken a reakció sebessége a hőmérséklet emelésével csökkent [35j]. A (17-19) egyenlet szerinti mechanizmus magyarázatot kínál a jelenségre. Ismeretes, hogy az $\text{NO} + 1/2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NO}_2$ reakció egyensúlyi állandója az említett hőmérséklettartományban válik hirtelen igen kicsivé. Ennek megfelelően a (17) egyenlet szerinti reakció is visszaszorulhat, a reakciósebesség pedig csökkenhet.

A mechanizmus értelmében a katalizátor oxidált formája az aktív. Állandósult állapotban az oxigén hiányhelyek koncentrációja csak igen kicsi lehet, hiszen egyébként az oxigén betáplálás növelné, és nem csökkentené a reakciósebességet.

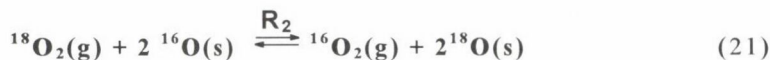
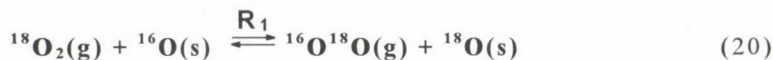
Ugyanúgy, mint (11-13), (17-19) egyenletek sincsenek ellentmondásban a reakciókinetikai mérések eredményeivel. A rendelkezésünkre álló kísérleti adatok alapján nem lehet egyértelműen eldönteni, hogy a reakció valójában melyik mechanizmus szerint mehet végbe [35f].

3.2. Oxigén-18-izotóppal jelzett vegyületek reakciói

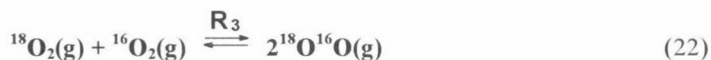
Az NO-bontásban aktív katalizátorok közös jellemzője, hogy reakcióképes, illetve könnyen deszorbeálódó oxigént tartalmaznak. Az oxigén kötési energiáját a katalizátorok egyensúlyi oxigénnyomásának hőmérséklet-függéséből határozták meg. A kapott adatokat programozott hőmérsékletű oxigéndeszorpciós vizsgálatok eredményeivel összehasonlítva értelmezték. A gyengén kötött oxigén szerepét izotópcseré- és bomlási reakciókban ^{18}O -izo-tópot tartalmazó O_2 , NO és N_2O alkalmazásával tanulmányozták [35g,i]. A vizsgálatok alapján válaszolni lehetett a Cu-zeolitokon lejátszódó NO_x bomlási folyamat egyik legfontosabb részletkérdésére: honnan származhat a deszorbeálódó oxigén, és miként játszódhat le a katalizátor oxigénatomjainak összekapcsolódása O_2 -vé.

Beyer és munkatársai [21c] $^{18}\text{O}_2$ gázt használtak redukált CuY oxidálására, majd a ^{18}O -tartalmú mintákat programozott hőmérsékletű redukálási és deszorpciós vizsgálatoknak vetették alá. Úgy tűnt, eredményeik igazolják, hogy javasolt modelljük (4.3. fejezet, 1. séma) valóság-hűen írja le a CuY-zeolitok redoxi folyamatokban tapasztalt viselkedését. Feltételezték, hogy a redukált CuY oxidálásakor a rácsöltést kompenzáló Cu^+ -ionok ($\text{Cu}-^{18}\text{O}-\text{Cu}$) $^{2+}$ -ionpárra kapcsolódnak össze. Ezt alátámasztani látszott, hogy szén-monoxidos redukáláskor a kiindulási Cu^+ -ionos forma és $\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ keletkezett. A kemisorbált oxigén 623 K-nél magasabb hőmérsékleten $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ és $^{16}\text{O}_2$ formában deszorbeálódott. A $^{16}\text{O}_2$ megjelenése a deszorbeálódott gázban jelezte, hogy a zeolitrács oxidionjai is részt vehetnek a folyamatban, de a rács-oxigén szerepének vizsgálatára csak jóval később került sor [35g,i].

A gázfázisú O_2 és a szilárd oxidok között lejátszódó oxigénizotópos cserereakció kinetikája és mechanizmusa közötti elméleti összefüggések jól ismertek. A redoxi folyamatok megismérésében elsődleges fontosságú a gáz és a szilárd anyag között lejátszódó úgynevezett heteromolekulás oxigéncsere mechanizmusának megállapítása.



A (20) és (21) egyenlet szerinti cserereakciók megkülönböztetése csak akkor lehetséges, ha a (22) egyenlet szerinti homomolekulás cserereakció sebessége a heteromolekulás reakciók sebességénél lényegesen kisebb.



A Cu-zeolitok ^{18}O -izotópcsere reakcióinak vizsgálatához egyensúlyi összetételű kiindulási $^{16}O_2 + 2\ ^{18}O^{16}O + ^{18}O_2$ elegyet használva el lehetett érni, hogy az izotópcsere reakció kezdeti szakaszában, a heteromolekulás mellett a homomolekulás csere alárendelt jelen-tőségűvé vált. A kinetikailag értékelhető eredmények alapján kimutatható volt, hogy az alkalmazott kísérleti körülmények között mind a CuY-, mind a CuZSM-5-katalizátoron a (21) egyenlet szerinti cserereakció játszódhatott le. A homomolekulás cserereakcióban kevésbé aktív CuY-zeolitok vizsgálatakor megfigyelték, hogy a gázelegy összetétele időben távolodik az egyensúlytól. A cseremechanizmus tanulmányozására kevésbé találták alkalmasnak az NO bontásban aktívabb CuZSM-5-zeolitokat, mivel ezeken a (22) reakció igen gyors volt. A cseremechanizmustól függetlenül érvényes viszont a megállapítás, hogy a katalizátorból az izotópcsere körülményeitől függő mennyiségű, de a katalizátor redoxi kapacitásánál ($O/Cu = 0,5$) lényegesen több katalizátor-oxigén került a gázfázisba [35g].

A (21) egyenletben megfogalmazott mechanizmus szerint, miközben az O_2 molekula a katalizátor valamely pontján megkötődik, egy másik pontján O_2 válik szabaddá. Az eredmények arra engedtek következtetni, hogy a folyamatban a rácsonkívüli-oxigén (RKO) mellett rácsoxigén atomok is résztvesznek. A zeolitrács-oxigén és az RKO között valószínűleg gyors helycserék játszódhatnak le. A helycserék során rácsoxigén atomok kerülhetnek a Cu^{2+} -ionok környezetébe, ahol elektronjaikat a Cu^{2+} -ionoknak átadva O_2 formában átléphetnek a gázfázisba.

Az izotópcseré mechanizmusára érvényes megállapítások közvetlenül alkalmasak a spontán O_2 -deszorpció mechanizmusának leírására. Az ellenkező irányú folyamatban mehet végbe a redukált Cu-zeolitok oxidálódása O_2 -vel. Valyon és munkatársai[35g,i] szerint az elektron-felvételre és -leadásra képes fémionok jelenléte teszi lehetővé az oxigénatomok közlekedését a rácsoxigének és az RKO atomok fluidumszerű halmazát tartalmazó szilárdfázis és a gázfázis között.

Az CuZSM-5- és FeY-zeolitokon az $N^{18}O$ és az $N_2^{18}O$ bomlásával keletkező $^{18}O_2$ és a katalizátor ^{16}O oxigénje között lejátszódó izotópcseré mellett a katalizátor és a reaktánsok között is lejátszódott cserereakció. Az $^{15}N^{18}O$ kezdetben igen gyors, $^{15}N^{16}O$ -ra vezető cserereakciója a (17) egyenlet szerint képződő adszorbeált NO_2 -ben játszódhatott le [35i].

A kísérleti eredmények valószínűsítették, hogy a katalitikus bomlás folyamata az RKO és a rácsoxigén-atomok együttes részvételével megy végbe [35i].

4. Szintézis és módosítás

A zeolitok és a zeolitokkal rokonszerkezetű mikropórusos molekulasziták fizikai-kémiai tulajdonságai szerkezetüktől és kémiai összetételüktől függenek. A magyar zeolitkutatás figyelemreméltó eredményei elsősorban ismert szerkezetű, kémiai összetételükben módosított készítmények előállításához kapcsolódnak. Az összetételi változatok szintézissel, vagy kész zeolitkészítmények utólagos kezelésével állíthatók elő.

Az oxigénnel tetraéderesen koordinált T-atomokból (Si, Al), mint tetraéder alapegységekből felépülő zeolit szerkezetekben a T-atomok viszonylagos mennyisége tág határok között változhat ($de, Si/Al > 1$). Előállíthatók továbbá olyan zeolit izomorf anyagok, és szerkezetileg új molekulasziták, melyekben a T-atom helyén például B, Fe, Ga, Ti, Sn, P vagy V van. Az oxidrács a T-atom vegyértékétől függően lehet elektromosan semleges (mint a szilikalit vagy az AlPO-k), hordozhat fölös negatív töltést (mint például a zeolitok), vagy elvileg pozitív töltést is. A fölös rács töltést cserélhető ionok semlegesítik.

A molekulaszitákban egyazon szerkezet mellett tehát különböző lehet például (a) a kation összetétel, (b) a T-atom összetétel, illetve (c) a zeolitszerkezethez nem tartozó anyagok mennyisége és minősége a pórusrendszerben, vagy a krisztallitok felületén.

Az említett tényezők általában nem alakulhatnak egymástól teljesen függetlenül. A zeolitrács összetételében előidézett változások például szükségszerűen együtt járnak az ioncsere

sajátosságok megváltozásával, és különféle rácson kívüli képződmények is megjelenhetnek a pórustérben. Kémiai módosításokkal alapvetően meghatározhatók a sav-bázis-, redoxi-, hordozós fém-, vagy kétfunkciós zeolitkatalizátorok tulajdonságai.

4.1. Zeolitok protonos és egyéb kationos formái

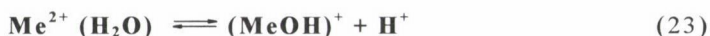
A kation összetétel megváltoztatásának kézenfekvő módszere az ioncsere. Az ioncsere végbemehet a szilárd zeolitfázis és egy oldat, vagy egy másik szilárd anyag között.

Utóbbi folyamat, mely szilárdfázisú ioncsere néven vált ismertté, gyakorlatilag szilárd anyagok között lejátszódó reakció, melynek terméke a zeolit újonos formája, és egy másik ionos, vagy, mint az esetek többségében, nemionos vegyület [37]. Az átalakulásnak kedvez, ha a keletkező vegyület a reakció hőmérsékletén gázfázisú, és a pórusokat elhagyhatja. Egyébként a reakciótermék a zeolit pórusait eltömítheti, a reakció lelassulhat, vagy leállhat. Előnyösen a zeolit H-, vagy NH_4^+ -formáját a bevinni kívánt ion oxidjával vagy halogenidjével reagáltatják. A H-zeolitok és fémhalogenidek reakciójára gyakran a hidroxilcsoportokhoz rendelhető infravörös abszorpciós sávok intenzitás csökkenéséből következtetnek. Az ioncsere mértékét a fejlődő halogenid mennyiségének mérésével lehet meghatározni. Az ioncsere a zeolit szerkezetétől, kémiai összetételétől, a kicserélni kívánt ionoktól és az alkalmazott vegyület anionjától függően általában 1000 K-nél alacsonyabb hőmérsékleten játszódik le. A kationok mozgásának mechanizmusa a szilárd fázisokban ma még nem egészen ismert. Megállapították, hogy az ioncsere általában alacsonyabb hőmérsékleten játszódik le, ha a fém-halogenid rácsenergiája kisebb, illetve ha csekély mennyiségű víz is van a rendszerben. Ugyanakkor az ioncserének nem nélkülözhetetlen feltétele a víz jelenléte.

Az oldattal végrehajtott ioncserével ellentétben szilárdfázisban általában egy lépésben teljes (100 %-os) ioncserét lehet megvalósítani. Figyelemre méltó, hogy a CuY és a CuZSM-5 előállítása kivételnek számít. A Cu-ioncsere mértéke utóbbi zeolitoknál nem érte el a 100 %-ot [37b]. Ez különösen a ZSM-5-zeolittal kapcsolatban meglepő, hiszen ismeretes, hogy a nagy szilíciumtartalmú zeolitok, köztük a ZSM-5 típusú, Cu^{2+} -ionokat tartalmazó oldatból igen könnyen "túlcserélődnek" (azaz $\text{Cu}/\text{Al} > 0,5$) [35j].

A nagy szilíciumtartalmú zeolitoknál, melyekben a zeolitrács negatív töltései egymástól viszonylag távol helyezkednek el, energetikailag kedvezőbb állapot, ha a rácsanion negatív töltését egyértékű, és nem többértékű kationok helyettesítik. Egyes esetekben a kation-zeolit

-víz rendszer úgy kerül energetikailag kedvezőbb állapotba, hogy a kationhoz koordinált vízmolekula heterolitikus disszociájával egyértékű kationok keletkeznek és az egyértékű kationok foglalják el a zeolit ioncsere pozícióit:



Valyon és munkatársai [35j] alapvetően az említett tényezőknek tulajdonították, hogy a ZSM-5-zeolit Cu^{2+} -ioncserével túlcserélődhet. A vizsgált esetben a $(\text{CuOH})^+$ -ionok beépülését az is elősegíthette, hogy az ioncserénél használt rézsó anionja egy gyenge sav konjugált bázisa, nevezetesen acetátion volt. A (23) egyenlet szerint keletkező protonok az acetát-ionnal ecetsavvá egyesülve az oldatban maradhattak, és a zeolitba főként $(\text{CuOH})^+$ -ionok kerülhettek. Az ioncsere és az ecetsav-disszociáció egyensúlyának pH-függése magyarázza, hogy az ioncserélő oldat savasságának növelése az ioncsere mértékét csökkentette.

Infravörös spektroszkópai vizsgálatokkal valószínűsítették, hogy a Cu-zeolitok dehidratálásakor a következő reakció játszódhat le [22, 35j]:



A rácson kívüli oxigénatomot tartalmazó képződmények lehetnek az NO-bomlás és -redukálás katalitikusan aktív alakulatai [v.ö. (10-13) egyenlet].

A zeolit dehidratálása közben a Cu^{2+} -ionok körül megváltozó koordinációs viszonyokra elektron paramágneses rezonancia (EPR) mérésekből következtettek [37k,l].

A túlcserénél sokkal általánosabb jelenség, hogy a többértékű kationokkal együtt rácson kívüli ligandumok kerülnek a zeolitba. Röntgendiffrakciós és spektroszkópai vizsgálatok a kationok környezetében, Y-zeolitok számos alkáliföldfém- és átmenetifém-kationos formájánál rácsonkívüli-oxigén (RKO) jelenlétére utaltak [22]. A szilárdfázisú ioncsere vízmentes körülményei a túlcserének nem kedveznek. Tekintve, hogy CuCl_2 -vel végrehajtott szilárdfázisú ioncserénél nincs lehetőség RKO közvetlen beépülésére, az így képzett katalizátorok aktivitása az NO bontási reakcióban érthetően kicsi [37c]. A jogos várakozást, hogy a reakcióban a ZSM-5-zeolitok Cu^+ -ionos formái kiemelkedő aktivitásúak lesznek, az első vizsgálatok nem látszanak igazolni [37d].

A karbéniumionos mechanizmusú reakciók szempontjából a megfelelő számú és minőségű savas centrum szabályozott kialakítása jelenti a kataliziskutatás központi feladatát [8e,f,h,i]. Mint említettük, H-formájú zeolit és fémhalogenid reakciójában fémkationos zeolitok és hidrogén-halogenidek keletkeznek. Kevésbé tanulmányozott a fordított irányú reakció: a H-

-zeolit előállítása kationos forma és hidrogén-halogenid reagáltatásával. Ilyenkor a pórusrendszerben a kation halogenidje képződik.

A Brönsted-savas alakulatok kialakításának legtöbbet vizsgált módszerei: (a) a savas kezelés, (b) kationként ammóniumiont (vagy egyéb szervesen vagy szervetlen nitrogénbázis konjugált savját) tartalmazó zeolitok termikus vagy oxidatív bontása [38], (c) átmenetifém-zeolitok hidrogénes redukálása, (d) vízmolekulák heterolitikus bomlása zeolitba ioncserélt többértékű kationok elektrosztatikus erőterében [(23) egyenlet].

Savas oldatban nemcsak a zeolitok kationjai cserélődhetnek hidroxóniumionokra, hanem alumínium is kioldódhat a zeolitrácsból. A dezaluminálódás a kevésbé saválló, nagy alumíniumtartalmú zeolitok jelentős szerkezeti károsodásával is járhat.

Az ammóniumionos-formák termikus bontásakor (> 540 K) ammónia és savas hidroxilcsoportokat tartalmazó, sok esetben részlegesen dehidroxileződött zeolit képződik [8h,i, 38]. Dehidroxileződéskor rácsoxigén kilépéssel víz keletkezik. Az instabilis oxidhiányos zeolitszerkezet irreverzibilis stabilizálódási folyamatában pozitív töltésű alumínium-oxigén (RKAl) képződmények lépnek ki a zeolitrácsból, és semlegesítenek negatív rácsöltést.

A zeolithordozós, bifunkciós, nemesfém katalizátorok előállítása rendszerint az oldatos, vagy szilárdfázisú ioncserével bevitt kation hidrogénes redukálásával történik [8h,i].

Egyes átmenetifém-zeolitok alacsony hőmérsékletű, hidrogénes kezelésével RKAl-t nem tartalmazó, Brönsted-savas készítmények állíthatók elő abban az esetben, ha az alkalmazott hőmérsékleten a fémionok redukálódása megtörténik, de dehidroxileződés nem játszódik le. Az Ag- vagy Pd-zeolitok viszonylag alacsony hőmérsékleten redukálhatók. A $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ -kationos formából a Pd/H-zeolitot inert gázban egyszerűen a komplex termikus bontásával ki lehet alakítani. A $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ -mordenitben például az ammónia már körülbelül 600 K-en redukálja a palládiumot. Oxigén atmoszférában első lépésben PdO/H-mordenit képződik, majd magasabb hőmérsékleten (> 720 K) a PdO és a H-mordenit "szilárdfázisú" reakciójában Pd-mordenit keletkezik [39a].

Gyakran előnyösebb a fémkomponenst redukált formában, adott esetben inert, vagy redukáló atmoszférában könnyen eltávolítható ligandumokkal bevinni a zeolitba. A szervetlen és szerves fémkomplexek alkalmazásának az szab határt, hogy viszonylag kevés komplex képes a zeolitok szűk csatorna-rendszerébe behatolni. Elterjedt a karbonil komplexek használata.

A molibdénvegyületek nem túl savas vizes oldatában a molibdén általában anionban fordul elő. Vizes oldatos ioncserével Mo-zeolitok nem állíthatók elő. Az alakszelektív katalitikus

hatástól várható előnyök miatt indokolt törekvés, hogy a zeolitos pórusrendszerben hozzanak létre hasonló alakulatokat, mint a molibdén-oxid és -szulfid típusú katalizátorok aktív helyei. Lehetséges megoldásnak látszik a zeolit és $\text{Mo}(\text{CO})_6$ vagy MoCl_5 reagáltatása. Valyon és munkatársai [39b,c] (13, 14) HY- és HZSM-5-zeolitok hidroxilcsoportjait $\text{Mo}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_4$ komplexszel reagáltatták. A molibdén propilén képződés közben valószínűsíthetően rácsőtltést kompenzáló kationná vált.

4.2. Dezaluminálás és izomorf helyettesítés

Néhány zeolit, például a mordenit és a ZSM-5 szerkezetű, közvetlen szintézissel közepes és nagy Si/Al-aránnyal jellemezhető összetételi változatban is előállítható. Az alumínium koncentrációjának csökkenésével nő a zeolitok termikus és hidrotermális stabilitása, savas alakulatainak saverőssége, és katalitikus aktivitása a savkatalizált szénhidrogén reakciókban.

A legnagyobb katalitikus jelentőségű faujazit típusú molekulaszita szilíciumgazdag (Si/Al > 2,4) változatának szintézisére iparilag alkalmazható eljárás nincsen. Érthető tehát a szintézist követő dezaluminálási eljárások iránt megnyilvánuló fokozott érdeklődés. A kutatási területről Fejes és munkatársai [40] adtak részletes áttekintést. Az Si/Al-arány megváltoztatására a következő módszerek ismeretesek: (a) ultrastabilizálás, (b) dezaluminálás ásványi savval vagy komplexképzővel [41], (c) dezaluminálás gázfázisú reaktánsokkal, például foszgénnel vagy CO és Cl_2 eleggyel [42], (d) izomorf Al (vagy Si) szubsztitúció, például a zeolit és SiCl_4 (vagy AlCl_3) reagáltatásával [43].

Ultrastabilizáláson a vízgőz jelenlétében végrehajtott dezammonizálást és dehidroxilezést kell érteni. A dehidroxileződést kísérő alumíniumkilépés miatt, ugyanúgy, mint folyadék vagy gázfázisú reaktánssal végrehajtott Al-extrakciókor, a rácsban alumínium hiányhely jön létre. A hiányhely környezetében képződő OH-csoportokból (hidroxil fészek) vízkilépéssel alacsony hőmérsékleten oxigénhidak képződhetnek [41, 42c,d]. Hidrotermális körülmények között a zeolitrács átrendeződik, az Al hiányhelyeket Si T-atomok töltik be. Ezáltal termikusan stabilisabb rácsszerkezet áll elő [41, 42d].

A dezaluminálási módszereket különböző szintetikus és természetes zeolitok módosítására alkalmazták. Behatóan tanulmányozták a reaktáns és a zeolit kölcsönhatását, a dezaluminálási reakciót, a kapott termékek savasságát, nedvesedési és katalitikus tulajdonságait [11, 40-43]. A kémiai módszerek alkalmazhatóságának korlátja, hogy mélyrehatóan csak a reaktáns számára átjárható pórusú zeolitokból lehet az alumíniumot kioldani, és csak akkor, ha a reak-

ciótermékek a pórusokat a reakciókörülmények között elhagyhatják [42c, 43f]. Az Al-extrakciós módszereknél arra is tekintettel kell lenni, hogy nagy hiányhely koncentrációnál a rácsszerkezet irreverzibilisen károsodhat. Az SiCl_4 -es módszer előnye, hogy az alumínium helyét szilíciumatomok foglalják el, és a zeolitszerkezet mélyreható dezalumináláskor sem omlik össze.

A saverősség módosításának másik lehetősége az Al helyett T-atomként más háromértékű ionokat, például Fe, B vagy Ga ionokat tartalmazó zeolit-izomorfok előállítása [26k, 36b, 37k, 44b]. Dehidroxileződéskor a zeolitok dezaluminálódásával analóg folyamatban ezekből ugyancsak rácsonkívüli oxidképződmények és rács hiányhelyek képződhetnek [26k, 36b].

Az alumínium-foszfát molekulaszitából (AIPO) szilícium szubsztitúcióval levezethető izomorf szerkezetű anyagok a szilícium-alumínium-foszfátok (SAPO). Az AIPO semleges, a hidrotermális szintézissel előállított SAPO viszont a HY-zeolithoz hasonló tulajdonságú savkatalizátor [44a]. Amennyiben az AIPO-ban azonos mennyiségű $(\text{AlO}^-_{4/2})$ és $(\text{PO}^+_{4/2})$ tetraédert helyettesítene $(\text{SiO}_{4/2})$, a rács töltésegyensúlya változatlanul megmaradna. A $(\text{PO}^+_{4/2})$ egységek helyettesítése kation, az $(\text{AlO}^-_{4/2})$ -é anioncserélő molekulaszitát eredményezne. ^{29}Si MASNMR vizsgálatok szerint [44a] a SAPO savas jellege annak tulajdonítható, hogy a szintézis során az $\text{AlO}^-_{4/2}$ szubsztitúció megy végbe és a szilícium-alumínium-foszfát kristályrácsba csekély mennyiségben negatív töltést hordozó alumínium-szilikát részek ékelődnek be.

A redoxi mechanizmusú reakciók katalizátoraként a T-atomként változó vegyértékű elemeket tartalmazó molekulasziták válhatnak jelentőssé. Mössbauer-spektroszkópiai vizsgálatok szerint [Fe]ZSM-5-katalizátorokban az Fe^{3+} T-atomok a rácsöltést kompenzáló kationok minőségétől függő csekély hányada, 670 K-en hidrogénnel vagy szén-monoxid és hidrogén elegyével Fe^0 és Fe^{2+} oxidációs állapotig redukálható. (Szögletes zárójelben az Si és Al atomtól különböző T-atomot adjuk meg.) Fe^{2+} jelenléte a rácspozíciókban azzal járna, hogy a rács negatív töltése és a zeolit ioncsere kapacitása vagy savassága nagyobb lenne, mint az Fe^{3+} T-atomos formáé. Ezzel szemben azt tapasztalták, hogy az Fe^{2+} -ionok a rácsból kiléptek, és az FeZSM-5 cserélhető vasionjaihoz hasonló redoxi tulajdonságokat mutattak [36b].

A hidrotermális szintézissel előállított [V]ZSM-5 és a Ga, In, V vegyületekkel szilárdfázisú reakcióban módosított HZSM-5 katalizátorokon a paraffinok dehidrogénezési és oxidatív dehidrogénezési reakcióit tanulmányozták [44c,d]. A vizsgált készítményeknek erős Brönsted-bázisra vagy -savra utaló sajátossága nem volt. A Lewis-savas és redoxi típusú aktív helyek

kialakulása miatt a katalizátorok krakkaktivitása csökkent, dehidrogénező, aromatizáló aktivitása viszont nőtt. Semleges rácsöltésű [V]ZSM-5-katalizátorban szükségszerűen tetra-édes koordinációjú V^{4+} - és Si^{4+} -ionoknak kell a rács-kation helyeket betölteni. EPR vizsgálatok szerint a V^{4+} -ionok alig torzult tetraédes szimmetriájú környezetben helyezkednek el a rácson. Oxigénnel és hidrogénnel szemben a minta szabályos V^{5+}/V^{4+} redoxi rendszerként viselkedett. Az oxidált [V]ZSM-5-ből evakuáláskor oxigén vált szabaddá. Az EPR vizsgálatok valószínűsítették, hogy a V^{5+} T-atomok környezetébe, a rácson kívülre, V^{3+} tartalmú képződmények kerülhettek.

4.3. Átmenetifém-zeolitok redoxi tulajdonságai

A negatív töltésű zeolitrács és a kationok töltésegyensúlyának a kationok redukálási és oxidálási folyamataiban is fenn kell maradni.

Beyer és munkatársai [21,45] Cu- és Ag-zeolitok redoxi átalakulásának kinetikáját és lehetséges mechanizmusát tanulmányozták. Vizsgálták a zeolit típusának, a fémionok zeolitban elfoglalt helyének hatását az említett reakciókra, és a zeolit H_2 - és CO-kemisorpciók tulajdonságaira. A hidrogénes redukálás lényegében úgy játszódik le, hogy a hidrogén oxidálásával keletkező protonok semlegesítik a negatív rácsöltést, azaz egyidejűleg redukálódnak a fémionok pozitív töltésű vagy semleges fémrészecskékké, és savas hidroxilcsoportok képződnek. Ag-zeolitra a reakciót, a tényleges folyamatokat némileg egyszerűsítve, a következőképpen lehet megadni [45]:



ahol ZO^- a negatív töltésű zeolitrács-hely. A fordított irányú reakcióban a zeolitos hidroxilcsoportok hidrogénfejlődés közben oxidálhatják a redukált fématomokat. A redukált ezüst oxigénnel is oxidálható [(26) egyenlet, jobbról balra]. Víz jelenlétében az ezüst fotokémiai reakcióban redukálódhat:

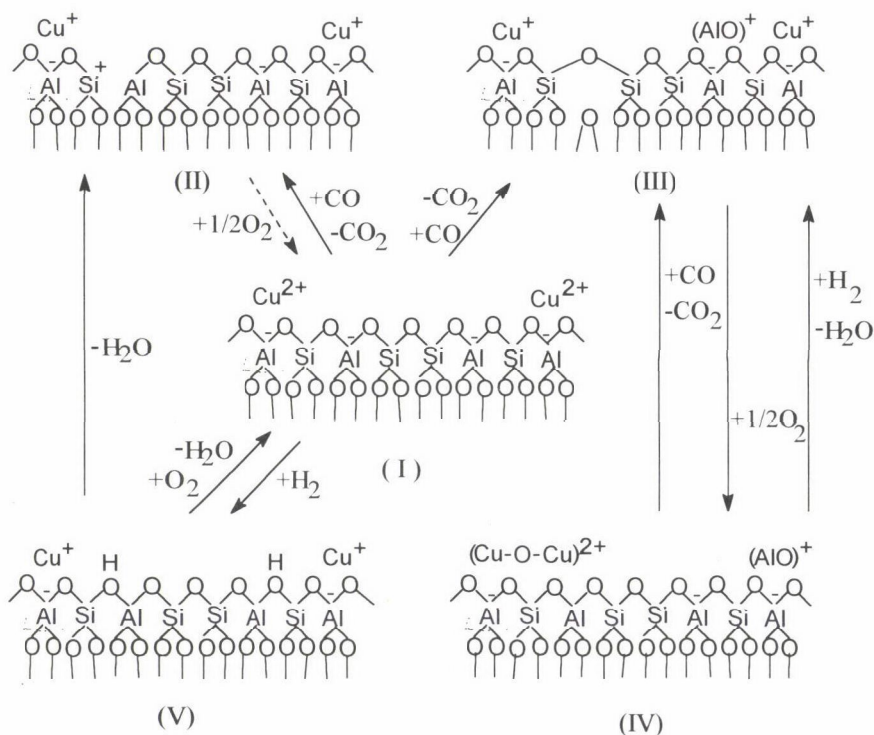


A (26) egyenlet szerinti fotokémiai redukciónak és a (25) egyenlet (jobbról balra) szerinti termikus oxidációnak létrehozott reakcióciklusban elvben megvalósítható a víz katalitikus bontása [45g].

A (25-26) egyenlet szerinti folyamatokkal párhuzamosan irreverzibilis átalakulások is lejátszódhatnak, így a zeolit dezaluminálódással járó dehidroxileződése, és nem oxidálható fémzüst agglomerátumok kialakulása a zeolit kristallitok külső felületén.

Egyes Ag- és Cu-zeolitok dehidratált formái magasabb hőmérsékleten oxigént adnak le, miközben a kation redukálódik [21b, 45f]. Az autoredukció néven ismert jelenséggel kapcsolatban felmerülő egyik leglényegesebb kérdés az, hogy a kation redukálódása mellett miként valósul meg a zeolit-kation rendszerben a töltésegyensúly. Ugyanez a kérdés a Cu-zeolitok szén-monoxidos redukciójával kapcsolatban is felmerült, hiszen a keletkező szén-dioxiddal itt is oxigén távozott el a zeolitból, miközben a Cu^{2+} -ionok redukálódtak.

A CuY-zeolitok redoxi tulajdonságaira vonatkozó kísérleti tapasztalataikat Beyer és munkatársai [21c] a mellékelt 1. séma szerint értelmezték.



1.séma

H₂-vel és O₂-vel szemben a CuY alapvetően az Ag-zeolitokhoz hasonló redoxi tulajdonságokat mutatott. Alacsony hőmérsékleten (< 473 K) a Cu²⁺-ionokból Cu⁺-ionok és hidroxilcsoportok képződtek (1. séma, (V)). Oxigénes kezeléssel visszaállítható volt a kiindulási állapot (I). Magasabb hőmérsékletű redukáláskor Cu⁰ képződött, és ugyanakkor a zeolit dehidroxileződhetett is. Az 1. séma szerint szén-monoxidos redukáláskor a keletkező CO₂-vel oxigén távozik el a zeolitrácsból, miközben a Cu²⁺-ionok Cu⁺-ionokká redukálódnak. A töltésegyensúly úgy állhat helyre, hogy a zeolitrácsból a CO₂-vel egyen-értékű mennyiségben pozitív töltésű alumínium-oxid kerül rácson kívülre, és semlegesít negatív rácsöltést (III). A dezaluminálás irreverzibilis változás. A Cu⁺-ionok oxigénes oxidálását oxidion beépülése és, mint feltételezték, [Cu-O-Cu]²⁺ képződmények (IV) kialakulása kísérheti. A rácsonkívüli oxidiont (RKO) tartalmazó zeolitok a továbbiakban reverzibilisen redukálhatók és oxidálhatók (III-IV).

A legújabb kísérleti eredmények arra engedtek következtetni, hogy szén-monoxidos redukáláskor dezaluminálódás nem játszódik le [22]. Igen valószínű, hogy a Cu-zeolitokba már a Cu-forma előállításakor RKO épül be [(23-24) egyenlet], és az oxigénleadással vagy -felvétellel járó redoxi folyamatok az RKO részvételével dezaluminálódás nélkül valósulnak meg [35g,i,j].

Az AgNaA-zeolit autoredukcióját követően oxigénes kezeléssel a kiindulási állapot nem volt helyreállítható [45f]. Úgy gondolták, hogy az irreverzibilis folyamat itt is, mint azt a Cu-zeolitoknál is feltételezték, a zeolitrács dezaluminálódása. A Cu-zeolitok redukálódására vonatkozó újabb eredmények tükrében valószínűnek látszik, hogy az Ag-zeolitok autoredukcióját sem kíséri dezaluminálódás. A kérdés tisztázása csak további vizsgálatok alapján lehetséges.

5. Adszorpció

A zeolitokon lejátszódó felületi jelenségek leírásának lényeges része az adszorpciós folyamatok és állapotok megadása. A katalíziskutatásban ez részben a lehetséges felületi intermedierek kimutatását, részben pedig az adszorpciós hely-adszorbátum kölcsönhatás vizsgálatát jelenti az adszorpciós és, adott esetben, katalitikusan aktív alakulatok szerkezetének megismerése céljából. A reakciómechanizmusok felderítése - a reakciókinetikai vizsgálatokon túl - általában a reaktánsok vagy célszerűen választott próbamolekulák és a katalizátor kölcsönhatásainak elsősorban spektroszkópiai módszerekkel kapott vizsgálati eredményein alapul. A

mechanizmus és az aktív hely megismeréséhez kötődő adszorpciós kutatásokat a reakciókkal kapcsolatban érintettük.

Az adszorpciós egyensúly leírására alkalmas modellek kidolgozása és alkalmazhatóságuk vizsgálata a tudományos megismerés és az ipari gyakorlat számára egyaránt fontos.

Az izotermaegyenlet megadásánál figyelembe kell venni az adszorpcióban résztvevő helyek energetikai heterogenitását, mely az adszorbens-adszorbátum pár kémiai természetén kívül a borítottságtól is függ. Viszonylag egyszerű modellekkel megadható a fizikai adszorpció, amikor a molekulák elektronállapota és szerkezete az adszorpciós folyamatban lényegében változatlan marad.

Az adszorbens-adszorbátum pár kémiai természetének jelentőségét jól mutatja, hogy a ZSM-5 alumíniumot nem tartalmazó izomorfja, a szilikalit, a ZSM-5-zeolittól eltérően hidrofób karakterű. Ugyanakkor rövid szénláncú paraffinokkal szemben mutatott adszorpciós sajátosságai hasonlóak [46a].

A zeolitok szűk pórusai az egymással átlapoló adszorpciós erők hatására már igen alacsony relatív nyomásoknál ($p/p_0 < 0,01$) telítődnek az adszorbátummal. Az adszorpciós izoterma rendszerint I típusú, és adott esetben, formálisan leírható a Langmuir-egyenlettel, vagy több Langmuir-izoterma összegeként [15].

A mikropórusokban bekövetkező adszorpciónak a Polányi-féle potenciál elméletből kiinduló félempirikus kezelése mikropórus-telítődési elmélet néven vált ismertté. Az elmélet szerint a pórusok relatív telítettségét (a/a_0) az adszorpciós potenciál (A) függvényében két, az adszorptívum-adszorbens párra jellemző állandót (E és n) tartalmazó egyenlettel lehet megadni:

$$a/a_0 = \exp [-(A/E)^n] \quad (27)$$

Az egyenletben E az úgynevezett karakterisztikus energia, n kis egész szám, A pedig a következőképpen számítható:

$$A = -\Delta G = RT \ln(f_s/f) \approx RT \ln(p_s/p) \quad (28)$$

f_s és f az adszorptívum fugacitását jelenti T hőmérsékleten p_s telítési és p egyensúlyi nyomáson. A (27) egyenlet általában sikeresen alkalmazható a zeolitok kísérletileg meghatározott adszorpciós izotermáinak leírására az adszorptívum forráspontja és kritikus hőmérséklete között [46b-f].

Jacobs és munkatársai [46a,g] mutattak rá, hogy egy egyszerű, az adszorbátum molekulák szoros illeszkedését feltételező modell alapján a pórusgeometriából és a molekulák méreteiből kiindulva egyszerű, szervesetlen és szerves gázokra és gőzökre a pentaszil típusú ZSM-5- és ZSM-11-zeolit szorpciós kapacitását ki lehet számítani. Ennek az a jelentősége, hogy a szorpciós kapacitás kísérleti meghatározását követően a geometriai modell szerint összetettebb molekulák lehetséges pórusbeli elhelyezkedését is valószínűsíteni lehetett. Fenti munkák figyelemreméltó felismerése volt, hogy a szerkezetileg és energetikailag is homogén, alumínium-szegény, H-formájú pentaszil zeolitok nitrogénadszorpciós izotermáin két lépcső jelenik meg. Az izoterma először kis nyomáson hajlott telítési szakaszba, majd nagyobb nyomásokon, feltehetőleg az adszorbeált molekulák geometriai átrendeződését követően, további adszorpció játszódott le. A jelenséget azzal értelmezték, hogy a második lépcsőben adszorbeálódott nitrogén nem került közvetlen kapcsolatba a pórusok falával, hanem a kialakuló "második adszorbeált rétegben" az erős adszorbátum-adszorbátum kölcsönhatás vált meghatározóvá. Nem jelentkezhetett második lépcső, ha a geometriai viszonyok nem tették lehetővé a "második adszorbeált réteg" kialakulását, illetve elmosódhatott, ha a zeolit energetikai vagy szerkezeti heterogenitása miatt a kétféle adszorpció erőssége közötti éles különbség lecsökkent. A pentaszil zeolitok alkálifém-kationos formáinak pórusaiban erős és heterogén elektrosztatikus térben ment végbe az adszorpció, és a nitrogénadszorpciós izotermákon második lépcső feltehetően ezért nem jelentkezett [46a,g].

A zeolitok adszorpciós kapacitását tehát döntően az adszorptívum molekulák mérete, és a számukra hozzáférhető mikropórusok térfogata határozza meg, míg az adszorpciós izoterma jellegét az adszorpció kölcsönhatások.

6. A zeolitkutatás eredményeinek gyakorlati hasznosítása

A tudományos világgal együtt és kölcsönhatásban fejlődő magyar zeolitkutatás értékes eredményekkel gazdagította az alapvetési ismereteket, melyek végső soron különböző zeolitot alkalmazó technológiák megvalósulásán keresztül hasznosulhatnak. Sajnos az elmúlt évtizedekben a gazdasági környezet és az iparfejlesztési gyakorlat nem segített abban, hogy ígéretes kutatói elképzelésekből hasznot hozó eljárások fejlődhessenek ki és valósulhassanak meg. A hazai gyártású szintetikus zeolitok hiánya, és az import nehézségei a legutóbbi időkig a kutatókat és hazai felhasználókat a természetes zeolitok hasznosításában tették elsősorban érdekeltté. A vizsgálatok széles körére az a törekvés jellemző, hogy a klinoptilolitot vagy

mordenitet tartalmazó, fizikailag és kémiailag módosított kőzeteket szintetikus zeolitokon már megvalósított katalitikus [7, 8m,n, 24g-j, 47], adszorpció [7, 35b,c, 48] vagy ioncserés [7,49] eljárásokban kísérelték meg hasznosítani. Természetesen eredeti gondolatok is felmerültek. Megállapították például, hogy a zeolitokat alkalmazni lehetne tüzeseteknél kevésbé károsodó, a tűz terjedését akadályozó épületszerkezeti elemek előállításánál [50], továbbá, hogy műanyagok előnyös töltőanyagai is lehetnek, ha a zeolitszemcsék felületének jellegét hidrofób polimer bevonat kialakításával megváltoztatják [51]. Felismerték, hogy a zeolitokhoz kötött anyagok, és a tömbi fázisok kémiai és fotokémiai tulajdonságai különbözőek [52].

Zeolithoz kötött, megváltozott reakcióképességű MnO_2 -vel például telítetlen alkoholokat szelektíven telítetlen aldehidekké sikerült oxidálni [52a].

A viszonylag olcsó, viszont változó minőségben rendelkezésre álló természetes zeolitok alkalmazása elsősorban olyankor járhat gazdasági előnnyel, amikor nagy mennyiségben, az eljárásban vissza nem nyerhető zeolitos alapanyagra van szükség, illetve, ha a természetes zeolit előnyei a szintetikus zeolitokkal szemben a kőzet valamely sajátos tulajdonságához kapcsolódnak, mint például a meghatározott pórusméret-tartományokra kiterjedő pórusrendszer, a granulátum természetes szilárdsága, a szintetikus változatok előállítási nehézségei (például a klinoptilolit esetében). A legígéretesebb alkalmazási lehetőségek a víztisztítási technológiákban, és a növénytermesztésben látszanak megnyílni [7, 49, 52b, 53], vagyis olyan területeken, ahol a feltételek természetes változásai, ingadozása jóval nagyobb, mint a növesztett termék minőségében elkerülhetetlen különbségek.

Összefoglalás

A közlemény a teljesség igényével tekinti át és napjaink ismereteinek birtokában értékeli a magyar kutatók hozzájárulását az elmúlt negyedszázad zeolitkutatásához. A legeredményesebben művelt és a világ kutatásba legmélyebben integrálódott szakterület a zeolitkatalízis. Szintetikus és természetes zeolitokat alkalmazva tanulmányozták a sav-bázis és redoxi típusú aktív alakulatok szerkezetét, kialakítását és tulajdonságait, a bifunkciós katalizátorokat, a zeolitszerkezet és a katalitikus jellemzők közötti összefüggéseket és számos, gyakorlat számára is fontos reakció mechanizmusát.

Summary

A comprehensive survey is given on the contribution of Hungarian scientists in the past quarter of a century to the zeolite research. Results are evaluated with regard to the present state of art. The most advanced and most deeply integrated into world's research is the area of zeolite catalysis. The formation, properties, and structure of acid-base and redox type active sites, bifunctional catalysts, relations between zeolite structure and catalytic activity and mechanism of several catalytic reactions of commercial importance were studied using synthetic and natural zeolites.

Irodalom

1. (a) Koch, S., *Lapis*, **3** (1), 28 (1978); (b) Jánossy A., Olaszi V., Várhegyi Gy., Hazai természetes zeolitok kutatása és felhasználása (Hlavay J., Pataki K., Kovács Gy. I., Szerk.) MTA VAEV, Veszprém, 1987. 9. old. (c) Alberti, A., Vezzalini, G., Pécsi-Donáth, É., *Acta Geol. Acad. Sci. Hung.*, **25** (3-4), 237 (1982); (d) Beyer, H., K., Belenkaja, I. M., Dubinin, M.M., Kiss, A., *Fiz. Khim., Izv. Acad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, **1980**, 1240; (e) Pécsi-Donáth, E., Graber, L., Libor, O., *Acta Mineral.-Petrogr.*, **21**, 229 (1974); (f) Pécsi-Donáth, É., *Acta Mineral.-Petrogr.*, **18**, 127 (1968); (g) Pécsi-Donáth, É., *Acta Univ. Szeged, Acta Mineral. Petrogr.* **17**, 143 (1966); (h) Pécsi-Donáth, É., Simó, B., *Ann. Univ. Sci. Budapest, Lorand Eötvös Nominatae, Sec. Geol.*, **9**, 109 (1965); (i) Szántó A., *Torocsemyikov N. SZ., Magyar Kémikusok Lapja*, **19**, 297 (1964).
2. (a) Tóth B., Tóth J., *Kohászati Lapok*, **97**, 98 (1964); (b) Poros T., Sere J., *Magyar Kémikusok Lapja*, **22**, 382 (1967); (c) Fejes P., Hannus I., Kiricsi I., *Magyar Kémikusok Lapja*, **41**, 47 (1986); (d) A 41325 sz. (Fejes, P., Kiricsi I., Hannus I., Kiss E., Varga K., 1987) és a 46873 sz. (Fejes P., Kiss E., Ambrus I., Dobos, G., 1988) magyar szabadalom; (e) A 46593 sz. (Beyer H., Kálmán A., Horváth J., Jakab K., Borbély G., Buzás S., Fehér P., 1988) magyar szabadalom.
3. Klopp G., Görög J., Siposs G., *Magyar Kémikusok Lapja*, **21**, 607 (1966).
4. (a) Görög J., Klopp G., Sütő J., *Magyar Kémikusok Lapja*, **23**, 199 (1968); (b) Sütő, J., Somogyi-Hegedűs, Zs., Klopp G., *Periodica Polytechnica Ch.*, **15**(4), 297 (1971); (c) Sütő, J., Gagyai-Pálffy, E., Szebenyi, I., Zajki, Á., *Periodica Polytechnica Ch.*, **15**(4), 311 (1971).
5. (a) Nemezc, E., Varjú, Gy., *Acta Geologica*, **6**, 389 (1962); (b) Nemezc E., Varjú Gy., *Földtani Közl. Agyagász. Füzt.*, **93**, 77 (1963); (c) Varjú Gy., *Földt. Kutatás*, **9**, 21 (66); (d) Papp J., Valyon J., Czárán L.-né, *Magyar Kémiai Folyóirat*, **81**, 442 (1975).
6. a) A 152353 sz. (Görög J.-né, Károlyi J., Klopp, G., Mándy T., Siposs G., 1965) magyar szabadalom; (b) Klopp, G., Sütő, J., Szebenyi, I., *Proc. of the 5th Intern. Conf. on Zeolites (L.V.C. Rees, Ed.) Heyden, London, 1980, p. 84*; (c) Klopp G., Markovics I., Kovács Á., *Magyar Kémikusok Lapja*, **37**, 2555 (1982).
7. (a) Hazai természetes zeolitok kutatása és felhasználása (Jánosi A., Szerk.) MTA VAEB, Veszprém, 1982; (b) Hazai természetes zeolitok kutatása és felhasználása (Hlavay J., Pataki K., Kovács G. I., Szerk.) MTA VAEB, Veszprém 1987.
8. a) Tóth K., *Magyar Kémikusok Lapja*, **16**, 440 (1961); (b) Szebenyi, I., Klopp, G., *Görög-Kocsis, E., Periodica Polytechnica Chem. Eng.*, **13**, 9 (1969); *ibid.*, **14**, 369 (1970); *ibid.*, **15**, 269 (1971); (c) Klopp G., Görög J., Siposs G., *Magyar Kémikusok Lapja*, **21**, 607 (1966); (d) Görög J., Klopp G., Sütő J., *Magyar Kémikusok Lapja*, **23**, 199 (1968); (e) Klopp G., Görög J., Szebenyi I., *Magyar Kémikusok Lapja*, **25**, 606 (1970); (f) Klopp G., Szebenyi I., Görög J., *Magyar Kémikusok Lapja*, **28**, 8 (1973); (g) Kalló D., *Magyar Kémikusok Lapja*, **30**, 138 (1975); (h) Beyer H., Bica I., Jacobs P.A., *Magyar Kémiai Folyóirat*, **83**, 34 (1977); (i) Beyer H., Horváth J., *Magyar Kémikusok Lapja*, **34**, 41 (1979); *ibid.* **34**, 84 (1979); (j) Detrekőy E., Kalló D., Papp J., *Magyar Kémikusok Lapja*, **36**, 401 (1981); (k) Valyon J., Papp J., Kalló D., *Magyar Kémikusok Lapja*, **38**, 344 (1983); (l) Kalló D., Lónyi F., *Magyar Kémikusok Lapja*, **44**, 454 (1989); *ibid.*, **44**, 556 (1989); (m) Kalló, D., *Kémiai Közlemények*, **39**, 207 (1983); (n) Kalló, D., *Natural Zeolites (D. Kalló, H.S. Sherry, Eds.) Akadémiai Kiadó, Budapest, 1988. p. 601*. (o) Hannus I., *Természet Világa*, **III**, 162 (1980).
9. a) Gáti Gy., *Olefinék kettőskötés-izomerizációjának mechanizmusa. A Kémia Újabb Eredményei sorozat 24. kötetében.* (Csákvai B., Szerk.) Akadémiai Kiadó, Budapest, 1974. (b) Kalló D., Schay G., Nagy F., *Magyar Kémiai Folyóirat*, **68**, 381 (1962); (c) Kalló, D., *J. Catal.*, **66**, (1980).
10. (a) Kalló, D., Papp, J., Detrekőy, E., *Catalysis on Zeolites (D. Kalló, Kh. M. Minachev, Eds.) Akadémiai Kiadó, Budapest, 1988. p. 413*; (b) Kalló, D., Detrekőy, E., Schay, G., *Acta Chem. Acad. Sci. Hung.*, **94**, 62 18 (1977); (c) Kalló, D., Detrekőy, E., Schay, G., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **90**, 119 (1976); (d) Kalló, D., Detrekőy, E., Schay, G., *Kémiai Közlemények*, **36**,

- 237 (1971); (e) Detrekőy, E., Kalló, D., Com. Dep. Chem. Bulg. Acad. Sci., **6**, 331 (1973); (f) Detrekőy, E., Kalló, D., Molecular Sieves - II (J.R. Katzer, Ed.) Am. Chem. Soc., Washington D.C., 1977. p. 549; (g) Detrekőy, E., Kalló, D., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **95**, 201 (1977); ibid., **97**, 375 (1978); (h) Detrekőy, E., Jacobs, P.A., Kalló, D., Uytterhoeven, J.B., J. Catal., **32**, 442 (1974); (i) Kalló, D., J. Catal., **66**, 1 (1980).
11. Lónyi, F., Lunsford, J.H., J. Catal., **136**, 566 (1992).
12. (a) Förster, H., Kiricsi, I., Zeolites, **7**, 508 (1987); (b) Kiricsi J., Fejes P., Tasi Gy., Förster H., Magyar Kémiai Folyóirat, **95**, 488 (1989).
13. a) Örhalmi, O., Fejes, P., Mechanisms of Hydrocarbon Reactions (F. Márta and D. Kalló, Eds.) Akadémiai Kiadó, Budapest, 1973. p. 457; (b) Kiricsi I., Magyar Kémikusok Lapja, **32**, 605 (1977).
14. (a) Kiricsi, I., Förster, H., Tasi, Gy., J. Mol. Catal., **65**, 129 (1991); (b) Förster, H., Seebode, J., Kiricsi, I., J. Chem. Soc., Faraday Trans. I., **83**, 1109 (1987); (c) Kiricsi, I., Förster, H., J. Chem. Soc. Faraday Trans. I., **84**, 491 (1988); (d) Kiricsi, I., Tasi, Gy., Förster, H., Fejes, P., J. Mol. Struct., **218**, 369 (1990); (e) Fejes P., Kiricsi I., Förster H., Seebode J., Magyar Kémiai Folyóirat, **91**, 16 (1985); (f) Kiricsi I., Tasi Gy., Fejes P., Förster H., Magyar Kémiai Folyóirat, **95**, 193 (1989); (g) ibid., **95**, 434 (1989); (h) Kiricsi I., Fejes P., Tasi Gy., Förster H., Magyar Kémiai Folyóirat, **95**, 199 (1989); (i) ibid., **95**, 207 (1989); (j) Förster, H., Kiricsi, I., Seebode, J., Fejes, P., React. Kinet. Catal. Lett., **37**, 385 (1989); (k) Kiricsi, I., Akopyan, S. Kh., Mikhailov, A.V., Förster, H., React. Kinet. Catal. Lett., **42**, 145 (1990); (l) Kiricsi, I., Tasi, Gy., Molnár, Á., Förster, H., J. Mol. Struct., **259**, 185 (1990).
15. (a) Kiricsi, I., Tasi, Gy., Fejes, P., Berger, F., J. Mol. Catal., **51**, 341 (1989); (b) Tasi Gy., Kiricsi I., Fejes P., Berger F., Kémiai Közlemények, **72**, 152 (1991).
16. (a) Kiricsi, I., Hannus, I., Varga, K., Fejes, P., J. Catal., **63**, 501 (1980); (b) Kalló D., Kandidátusi értekezés, Budapest, 1961; (c) Kiricsi, I., Hannus, I., Kiss, Á., Fejes, P., Zeolites, **2**, 247 (1982); (d) Fejes, P., Hannus, I., Kiricsi, I., Varga, K., Acta Phys. Chem. Szeged, **24**, 119 (1978); (e) Hannus, I., Magyar Kémikusok Lapja, **32**, 594 (1977) (f) Fejes, P., Kiricsi, I., Förster, H., Seebode, J., Zeolites **4**, 259 (1984); (g) Fejes, P., Kiricsi, I., Förster, H., Varga, K., Förster, H., Seebode, J., Zeolites, **5**, 365 (1985); (h) Fejes, P., Kiricsi, I., Tasi, Gy., Varga, K., Proc. Int. Symp. on Zeol. Cat., (P. Fejes, D. Kalló, Eds.), Siófok, Hungary, 1985. p. 405.
17. (a) Beyer, H., Acta. Chim. (Budapest), **73**, 313 (1972); (b) Beyer H., Acta Chim. (Budapest), **84**, 25 (1975); (c) Beyer H., Acta Chim. (Budapest), **95**, 41 (1977); (d) Beyer, H., Kalló, D., Schay, G., Revue Roumanie de Chimie, **17**, 229 (1972).
18. Fejes, P., Emmett, P.H., J. Catal., **5**, 193 (1966).
19. Beyer, H.K., Horváth, J., Réti, F., React. Kinet. Catal. Lett., **14**, 95 (1980).
20. (a) Hall, W.K., Engelhardt, J. Sill. G.A., Zeolites: Facts, Figures, Future, (P.O. Jacobs and R.A. van Santen, Eds.) Elsevier Science, Amsterdam, 1989 p. 1253.; (b) Hall, W.K., Lombardo, E.A., Engelhardt J., Catal., **115**, 611 (1989); (c) Engelhardt, J., Hall, W.K., J. Catal., **125**, 472 (1990); (d) Umansky, B., Engelhardt, J. Hall, W.K., J. Catal., **127**, 128 (1991).
21. (a) Herman, R.G., Lunsford, J.H., Beyer, H., Jacobs, P.A., Uytterhoeven, J.B., J. Phys. Chem., **79**, 2388 (1975); (b) Jacobs, P.A., DeWilde W., Schoonheydt, J.B. Uytterhoeven, J.B., Beyer, H., J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, **72**, 1221 (1976); (c) Jacobs, P.A., Beyer, H. K., J. Phys. Chem., **83**, 1174 (1979); (d) Jacobs, P.A., Tielen, M., Linart, J. Ph., Uytterhoeven, J.B., Beyer, H.K., J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, **72**, 2793 (1976); (e) Beyer, H.K., Jacobs, P.A., Uytterhoeven, J.B., Vandamme, L. J., Proc. 6th. Int. Congr. Catalysis, London, 1976.
22. Valyon, J., Hall, W. K., J. Phys. Chem., **97**, 7054 (1993).
23. (a) Gárdos Gy., Péchy, L., Rédey, Á., Okonji, Ch. Hung. J. Ind. Chem., Veszprém, **8**, 363 (1980); (b) Gárdos Gy., Péchy, L., Rédey, Á., Sokorai, I., Hung. J. Ind. Chem., Veszprém, **8**, 371 (1980); (c) Gárdos, Gy., Rédey, Á., Kristóf, J., Geterog. Katal., **5**, 447 (1983); (d) Gárdos Gy., Kristóf J., Péchy L., Rédey Á., Magyar Kémikusok Lapja, **39**, 263 (1984).
24. (a) Jacobs, P.A., Martens, J.A., Weitkamp, J., Beyer, H.K., Faraday Discuss. Chem. Soc., **72**, 353 (1982); (b) Jacobs, P.A., Tielen, M., Martens, J., Beyer, H.K., J. Mol. Catal., **27**, 11 (1984); (c) Beyer, H.K., Fehér, P., Jakob, K., Hung. J. Ind. Chem., **14**, 345 (1986); (d)

- Karge, H. G., Zhang, Y., Beyer, H.K., Proceedings of the 10th Intern. Congr. Catal., New Frontiers in Catalysis (L. Gucci, F. Solymosi, P. Tétényi, Eds.) Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary, 1993, p. 257; (e) Tungler, A., Petró, J., Besenyi, G., Csűrös, Z., *Acta Chim. Hung.*, **82**, 183 (1974); (f) Kranich, W.L., Weiss, A.H., Schay, Z., Gucci, L., *Appl. Catal.*, **13**, 257 (1985); (g) Gubicza, L., Újhidy, A., Olaszi, V. J., Haas, J., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **31**, 93 (1986); (h) Gubicza, L., Újhidy, A., Exner, H., *Catal. Today*, **5**, 139 (1989); (i) Gubicza, L., Újhidy, A., Jánosy, A.G.S., Behlendorff, K., *Natural Zeolites* (D. Kalló, H.S. Sherry, Eds.) Akadémiai Kiadó, Budapest, 1988, p. 653. (j) Haas, J., Fetting, F., Gubicza, L., *Proc. Int. Symp. on Zeol. Cat.*, (P. Fejes, D. Kalló, Eds.) Siófok, Hungary, 1985, p. 659; (k) Hannus, I., Kiricsi, I., Varga, K., Fejes, P., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **12**, 309 (1979); (l) Fejes, P., Kiricsi, I., Tihanyi, T., Kiss, A., *Catalysis by Zeolites* (B. Imelik, C. Naccache, Y. BenTaarit, J.C. Vedrine, G. Coudurier, H. Proliaud, Eds.) Elsevier, Amsterdam, 1980, p. 135. (m) Jacobs, P.A., Martens, J.A., Beyer, H., *Catalysis by Acids and Bases* (B. Imelik, C. Naccache, G. Coudurier, Y. Ben Taarit, J.C. Vedrine, Eds.) Elsevier, Amsterdam, 1985, p. 399.
25. (a) Miklósy, E., Valyon, J., Czárán, E., Papp, J., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **4**, 475 (1980); (b) Miklósy, E., Papp, J., Kalló, D., *Zeolites*, **3**, 139 (1983).
 26. (a) Bankos, I., Papp, J., Kalló, D., *Acta Chim. Hung.*, **119**, 179 (1985); (b) Bankos, I., Klyachko, A.L., Brueva, T.R., Kapustin, G.I., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **29**, 451 (1985); *ibid.* **30**, 297 (1986); (c) Kalló, D., Bankos, I., Papp, J., *Proc. Int. Symp. on Zeol. Cat.*, (P. Fejes, D. Kalló, Eds.) Siófok, Hungary, 1985, p. 659; (d) Bankos, I., Valyon, J., Kapustin, G.I., Kalló, D., Klyachko, A. L., Brueva, T.R., *Zeolites*, **8**, 189 (1988); (e) Bankos, I., Valyon, J., Kalló, D., *Catalysis Today*, **5**, 213 (1989); (f) Beyer, H.K., Mishin, I.V., Hange, F., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **26**, 9 (1984); (g) Bankos, I., Klyachko, A.L., Brueva, T.R., Kapustin, G.I., Kalló, D., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **33**, 345 (1987); (h) Fejes, P., Förster, H., Kiricsi, I., Seebode, J., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **20**, 241 (1982); (i) Bankos, I., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **33**, 333 (1987); (j) Karge, H.G., Wanda, Y., Weitkamp, J., Ernst, S., Girrbach, U., Beyer, H.K., *Catalysis on the Energy Scene* (S. Kaliagnine, A. Mahay, Eds.) Elsevier, Amsterdam, 1984, p. 101; (k) Beyer, H., K. Borbély, G., *New Developments in Zeolite Science and Technology* (K. Murakami, A. Iijima, J.W. Ward, Eds.) Kodansha, Tokyo, 1986, p. 867.
 27. (a) Engelhardt, J., Kalló, D., Zsinka, I., *J. Catal.*, **135**, 321 (1992); (b) Lónyi, F., Engelhardt, J., Kalló, D., *Zeolites: Facts, Figures, Future* (Jacobs, P.A., van Santen, R.A., Eds.) Elsevier, Amsterdam, 1989, p. 1357; (c) Lónyi, F., Engelhardt, J., Kalló, D., *Zeolites*, **11**, 169 (1997); (d) Engelhardt, J., Szabó, M., Kalló, D., *Zeolites*, **12**, 916 (1992); (e) Engelhardt, J., *J. Catal.*, **145**, 574 (1994); (f) Engelhardt, J., Lónyi, F., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **34**, 355 (1987); (g) Lónyi, F., Engelhardt, J., *Magyar Kémiai Folyóirat*, **94**, 451 (1988).
 28. (a) Engelhardt, J., Szanyi, J., Valyon J., *J. Catal.*, **107**, 296 (1987); (b) Szanyi, J., Engelhardt, J., Valyon J., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **27**, 77 (1988). Valyon, J., Papp J., Kalló, D., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **106**, 131 (1981); (d) Szanyi J., Valyon, J., Engelhardt J., *Magyar Kémiai Folyóirat*, **92**, 420 (1986); (e) Beyer H.K., Hange, F., Horváth J., Mándy, I., *Kőolaj és Földgáz*, **16**, 330 (1983).
 29. (a) Sosa, R.C., Beyer, H.K., Jacobs, P.A., *Actas Symp. Iberoam. Catal.*, 9th., **2**, 1426 (1984); (b) Karge, H.G., Zhang, Y., Beyer, H.K., *Catal. Lett.*, **12**, 147 (1992); (c) Sosa, R.C., Beyer, H.K., Jacobs, P.A., *Proc. Int. Zeol. Conf.*, 6th (Olson, D., Bisio, A., Eds.) Butterworths, Guildford, 1984, p. 508; (d) Szakács, S., Papp, J., Kalló, D., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **21**, 365 (1982).
 30. (a) Papp J., Kalló D., *Magyar Kémiai Folyóirat*, **75**, 99 (1969); *ibid.*, **76**, 617 (1970); *ibid.*, **77**, 104 (1971); (b) Papp, J., Kalló, D., Schay, G., *J. Catal.*, **23**, 168 (1971); (c) Gárdos Gy., Kun Szabó T., Kovács M., Almásiné Buzás É., *Magyar Kémikusok Lapja*, **42**, 87 (1987).
 31. (a) A 295338 sz. (Beyer, H., Markó Gerencsér, A., Palkovics, I., Gimes, I., Rátosi, E., Sebestyén, B., Horváth, J., Gzágler, I., Perger, J., 1991) keletnémet és a 4023652 sz. (Beyer, H., Gerencsér-Markó, A., Palkovics, I., Gemes, I., Rátosi, E., Sebestyén, B., Horváth, J., Gzágler, I., Perger, J., 1992) német szabadalom; (b) Bucsí, I., Oláh, G.A., *Catal. Lett.*, **16**, 7 (1992).

32. (a) Mihályi, M. R., Kalló, D., *Acta Chim. Hung.*, **118**, 31 (1985); (b) Kalló, D., Mihályi, M. R., *Appl. Catal. A*, **121**, 45 (1995); (c) Kalló, D., Mihályi, M. R., Onyestyák, Gy., *Innovation in Zeolite Materials Science* (P.J. Grobet, W.J. Mortier, E.F. Vansant, G. Schulz - Ekloff, Eds.) Elsevier, Amsterdam, 1988, p. 471; (d) Kalló, D., Onyestyák, Gy., Papp, J., Jr., *Proc. Int. Zeol. Conf.*, 6th (D. Olson, A. Bisio, Eds.) Butterworths, Guilford, 1984, p. 444; (e) Kalló, D., Onyestyák, Gy., Papp, J., Jr., *J. Mol. Catal.*, **51**, 329 (1989); (f) Kalló, D., Onyestyák, Gy., *J. Mol. Catal.*, **62**, 307 (1990); (g) Onyestyák, Gy., Kalló, D., Papp, J., Jr.; *Zeolite Chemistry and Catalysis* (P.A. Jacobs, N.J. Jaeger, L. Kubelkova, B. Wichterlova, Eds.), Elsevier, Amsterdam, 1991, p. 287; (h) A 188682 sz. (Onyestyák Gy., Kalló D., ifj. Papp J., Detrekőy E., 1985) magyar szabadalom; (i) Molnár, Á., Bucci, J., Bartók, M., *Proc. Int. Symp. on Zeol. Cat.*, (P. Fejes, D. Kalló, Eds.) Siófok, Hungary, 1985, p. 571; (j) Bucci, I., Molnár, Á., Bartók, M., *Heterog. Catal.*, 6th, Pt. 2, 158 (1987).
33. (a) Karge, H., G., Raskó, J., *J. Colloid. Interf. Sci.*, **64**, 522 (1978); (b) Karge, H.G., Raskó, J., *Magyar Kémiai Folyóirat*, **84**, 109 (1978).
34. (a) Detrekőy, E., Onyestyák, Gy., Kalló D., *React. Kinet. Catal. Lett.* **15**, 443 (1980); (b) Onyestyák, Gy., Kalló D., *Acta Chim. Hung.*, **124**, 47 (1987); (c) Kalló D., Onyestyák, Gy., *Catalyst Deactivation 1987*, (B. Delmon, G.F. Froment, Eds.) Elsevier, Amsterdam, 1987, p. 605; (d) Onyestyák, Gy., Papp, J., Jr., Kalló, D., *Zeolites as Catalysts, Sorbents and Detergent Builders* (H.G. Karge, J. Weitkamp, Eds.) Elsevier, Amsterdam, 1989, p. 241.
35. (a) Raskó, J. Solymosi, F., *Magyar Kémikusok Lapja*, **32**, 366 (1977); (b) Klopp G., Sütő J., Szabényi I., *Magyar Kémikusok Lapja*, **34**, 512 (1979); (c) Czencz, M., Klapp, G., Szabényi, J., *Magyar Kémikusok Lapja*, **43**, 96 (1988); (d) Raskó, J., Solymosi, F., *J. Chem. Soc. Faraday, Trans. I*, **80**, 1841 (1984); (e) Hall, W.K., Valyon, J., *Catal. Lett.*, **15**, 311 (1992); (f) Valyon, J., Hall, W.K. *J. Phys. Chem.*, **97**, 1204 (1993); (g) Valyon, J., Hall, W.K. *J. Catal.*, **143**, 520 (1993); (h) Valyon, J., Hall, W.K., *Proc. of the 10th Intern. Congr. on Catal., New Frontiers in Catalysis* (L. Guzzi, F. Solymosi, P. Tétényi, Eds.) Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary, 1993, p. 1339; (i) Valyon, J., Millman, W.S. Hall, W.K., *Catal. Lett.*, **24**, 215 (1994); (j) Valyon, J., Hall, W.K., *Catal. Lett.*, **19**, 109 (1993).
36. (a) Lázár, K., Choudary, B.M., Guzzi, L., *Solid State Ionics*, **32/33**, 1000 (1989); (b) Lázár, K., Borbély, G., Beyer, H., *Zeolites*, **11**, 214 (1991); (c) Choudary, B.M., Lázár, K., Matusek, K., Guzzi, L., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1988**, 592; (d) Lázár, K., Choudary, B.M., Guzzi, L., *Hiperfine Int.*, **46**, 591 (1989); (e) Choudary, B.M., Lázár, K., Bogyay, I., Guzzi, L., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **86**, 419 (1990).
37. (a) Karge, H.G., Beyer, H.K., *Zeolite Chemistry and Catalysis* (P.A. Jacobs, N.I. Jaeger, L. Kubelkova and B. Wichterlova, Eds.) Elsevier, Amsterdam, 1991, p. 43; (b) Karge, H.G., Wichterlova, B., Beyer, H.G., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **88**, 1345 (1992); (c) Schay, Z., Guzzi, L., *Catalysis Today*, **17**, 175 (1993); (d) Halász, I., Borbély-Pál, G., Onyestyák, Gy., Beyer, H.K., (közlésre előkészített kézirat). (e) Beyer, H.K., Karge, H.G., Borbély, G., *Zeolites*, **8**, 79 (1988); (f) Karge, H.G., Mavradinova, V., Zheng, Z., Beyer, H.K., *Guidelines for Mastering the Properties of Molecular Sieves* (D. Barthomeuf, E.G., 68 Derouane, W., Hölderich, Eds.) NATO AS, Series, Series B., Physics Vol. 221, Plenum Press, New York, 1990, p. 157; (g) Borbély, G., Beyer, H.K., Radics, L., Sándor, P., Karge, H.K., *Zeolites*, **9**, 428 (1989); (h) Karge, H.G., Beyer, H.K., Borbély, G. *Catalysis Today*, **3**, 41 (1988); (i) Karge, H.G., Borbély, G., Beyer, H.K., Onyestyák, G., *Proc. 9th Int. Congress on Catalysis, Calgary, Ottawa, Canada, 1988*, Chemical Institute of Canada, Ottawa, 1988, p. 396; (j) Karge, H.G., Beyer, H.K., *DGMK-Berichter, Tagungsbericht 9101, DGMK-Fachberichstagung C1-Chemie-Angewandte Heterogene Katalyse - C4-Chemie, Leipzig, Germany, February 20-22, 1991*, DGMK Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle e.V., Hamburg, Germany, ISBN No. 3-3228164-07-04, ISSN No. 0938-068 K, pp. 191-206; (k) Kucherov, A.V., Slinkin, A.A., Beyer, H.K., Borbély, G., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **85**, 2737 (1989); (l) Miheikin, I.D., Papp, J., Kalló, D., *Magyar Kémiai Folyóirat*, **78**, 143 (1972); (m) Beyer, H.K., Pál-Borbély, G., Karge, H.G., *Microporous Materials*, **1**, 67 (1993).

38. (a) Beyer, H.K., Papp, J., Kalló, D.; *Acta Chim. Acad. Sci., Hung.*, **84**, 7 (1975); (b2) Kubowetz, F., Papp, J., Beyer, H.K., *Z. Anorg. allg. Chem.*, **421**, 78 (1976); (c) Beyer, K., H., Jacobs, P.A., Uytterhoeven, J.B., Till, F., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **73**, 1111 (1977); (d) Jacobs, P.A., Uytterhoeven, J.B., Beyer, H.K., Kiss, Á., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **75**, 883 (1979); (e) Beyer, H.K., Kiss, Á., Mihályfi, J., Jacobs, P.A., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **76**, 332 (1980); (f) Beyer, H.K., Mihályfi, J., Kiss, Á., Jacobs, P.A., *J. of Thermal Analysis*, **20**, 351 (1981); (g) Beyer, H.K., Mihályfi, J., Kiss, Á., Jacobs, P.A., *Z. Chem.*, **16**, 141 (1981).
39. (a) Borbély, G., Beyer, H.K., Fehér, P., Jakob, K., *J. of Thermal Analysis*, **30**, 641 (1985); (b) Valyon, J., Mészáros-Kis, Á., *Zeolites: Facts, Figures, Future* (P.A., Jacobs, R.A. van Santen, Eds.) Elsevier, Amsterdam, 1989. p. 1115; (c) Mészáros-Kis, Á., Valyon, J., *Zeolites as Catalysts, Sorbents and Detergent Builders* (H.G., Karge, J. Weitkamp, Eds.) Elsevier, Amsterdam, 1989. p. 251. 69
40. Fejes, P., Kiricsi, I., Hannus, I., Schöbel, Gy., *Catalysis on Zeolites* (D. Kalló, Kh. M. Minachev, Eds.) Akadémiai Kiadó, Budapest, 1988. p. 205.
41. (a) Beyer, H.K., Belenkaja, I.M., Mishin, I.W., Borbély, G., *Structure and Reactivity of Modified Zeolites* (P.A. Jacobs, N.I. Jaeger, P. Jiru, V.B. Kazansky, G. Schulz-Ekloff, Eds.) Elsevier, Amsterdam, 1984. p. 133; (b) Beyer, H.K., Belenykaja, I.M., Dubinin, M.M., Hange, F., *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.*, **1982**, 1457; (c) Borbély G., Belenykaja I.M., Beyer, H.K., *Magyar Kémikusok Lapja*, **41**, 1 (1986).
42. (a) Fejes, P., Kiricsi, I., Hannus, I., Kiss, Á., Schöbel, Gy., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **14**, 481 (1980); (b) Fejes, P., Kiricsi, I., Hannus, I., *Acta Phys. Chem.*, **28**, 173 (1982); (c) Fejes, P., Hannus, I., Kiricsi, I., *Zeolites*, **4**, 73 (1984); (d) Hannus I., Kiricsi I., Fejes P., *Dékány I., Magyar Kémiai Folyóirat*, **90**, 135 (1984); (e) Fejes, P., Kiricsi, I., Tasi, Gy., Hannus, I., Bertóti, I., Székely, T., *Zeolites*, **9**, 392 (1989); (f) Fejes, P., Kiricsi, I., Hannus, I., Schöbel, Gy., *Magyar Kémiai Folyóirat*, **89**, 264 (1983); (g) Fejes, P., Hajdú, A., Gilde, A., Schöbel, Gy., Varga, K., Hannus, I., *Catal. Today*, **3**, 467 (1988); (h) Hannus, I., Kiricsi, I., Tasi, Gy., Fejes, P., *Applied Catal.*, **66**, L7 (1990); (i) Fejes, P., Hannus, I., Kiricsi, I., Pfeifer, H., Freude, D., Oehme, W., *Zeolites*, **5**, 45 (1985). (j) Hannus, I., Kiricsi, I., Dékány, I., Fejes, P., *Acta Phys. Chem.*, **30**, 107 (1984).
43. (a) Beyer, H.K., Belenykaja, I.M., *Catalysis by Zeolites* (B. Imelik, C. Naccache, Y. Ben Taarit, J.C. Vedrine, C. Coudurier, H. Praliaud, Eds.) Elsevier, Amsterdam, 1980, p. 203; (b) Beyer, H.K., Belenykaja, I.M., Hange, F., Tielen, M., Grobet, P.J., Jacobs, P.A., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **81**, 2889 (1985); (c) Dékány I., Berkes G., Szántó F., Nagy L. Gy., Beyer, H.K., *Magyar Kémiai Folyóirat*, **91**, 130 (1985); (d) Grobet, P.J., Jacobs, P.A., Beyer, H.K., *Zeolites*, **6**, 47 (1986); (e) Kubelkova, L., Seidl, V., Borbély, G., Beyer, H.K., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **84**, 1447 (1988); (f) Sulikowski, B., Borbély, G., Beyer, H.K., Karge, H.G., Mishin, I.W., *J. Phys. Chem.*, **93**, 3240 (1989); (g) Fülöp, V., Borbély, G., Beyer, H.K., Ernst, S., Weitkamp, J., *J. Chem. Soc., Faraday, Trans. I*, **85**, 2127 (1989). 70
44. (a) Martens, J.A., Janssens, C., Grobet, P.J., Beyer, H.K., Jacobs, P.A., *Zeolites: Facts, Figures, Future* (P.A. Jacobs, R.A. van Santen, Eds.) Elsevier, Amsterdam, 1989. p. 215; (b) Senderov, E.E., Bychkov, A.M., Mishin, I.V., Klyachko, A.L., Beyer, H.K., *Zeolites: Facts, Figures, Future* (P.A. Jacobs, R.A. van Santen, Eds.) Elsevier, Amsterdam, 1989. p. 355; (c) Fejes, P., Marsi, I., Kiricsi, I., Halász, J., Hannus, I., Rockenbauer, A., Tasi, GY., Korecz, L., Schöbel, Gy., *Zeolite Chemistry and Catalysis* (P.A. Jacobs, N.I. Jager, L. Kubelkova, B. Wichterlova, Eds.) Elsevier, Amsterdam, 1991. p. 173. (d) Fejes, P., Halász, I., Kiricsi, I., Kele, Z., Tasi, Gy., Hannus, I., Fernandez, C., Nagy, J.B., Rockenbauer, A., Schöbel, Gy., *New Frontiers in Catalysis* (L. Gucci, F. Solymosi, P. Tétényi, Eds.) Akadémiai Kiadó, Budapest, 1993. p. 42.);
45. (a) Beyer, H.K., Jacobs, P.A., *Molecular Sieves-II* (J.R. Katzer, Ed.) Am. Chem. Soc., Washington D.C., 1977. p. 493; (b) Beyer, H.K., Jacobs, P.A., Uytterhoeven, J.B., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **72**, 674 (1976); (c) Jacobs, P.A., Uytterhoeven, J.B., Beyer, H.K., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **73**, 1775 (1977); (d) Jacobs, P.A., Tielen, M., Linart, J.-Ph.,

- Uytterhoeven, J.B., Beyer, H.K., J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, **72**, 2793 (1976); (e) Beyer H.K., Jacobs, P.A., Uytterhoeven, J.B., J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, **75**, 109 (1979); (f) Jacobs, P.A., Uytterhoeven, J.B., Beyer, H.K., J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, **75**, 56 (1979); (g) Jacobs, P.A., Uytterhoeven, J.B., Beyer, H.K., J. Chem. Soc., Chem. Commun., **128** (1977); (h) Beyer, H.K., Jacobs, P.A., Metal Microstructures in Zeolites (P.A. Jacobs, N.J. Jaeger, P. Jiru, G. Schulz-Ekloff, Eds.) Elsevier, Amsterdam, 1982, p. 95.
46. (a) Valyon, J., Mihalyfi, J., Beyer, H., Jacobs, P.A., "Adsorption of Hydrocarbons in Zeolites", Academy of Sciences of the GDR, CIPC, Berlin, GDR, 1979, p. 134; (b) Kalló, D., Papp, J., Valyon, J., Zeolites, **2**, 13 (1982); (c) Valyon, J., Papp, J., Kalló, D., Acta. Chim. Hung., **106**, 131 (1981); (d) Belenykaja, I.M., Valyon, J., Dubinin, M.M., Kalló, D., Papp, J., Adsorbentü, ih polucsényie, szvojsztva: primenyényie, Nauka, Leningrad, 1978. c. 113; (e) Valyon, J., Papp, J., Czárán, L.-né, React. Kinet. Catal. Lett., **5**, 21 (1976); **5**, 373 (1976); (f) Valyon, J., Papp, J., Kalló, D., Magyar Kémiai Folyóirat, **85**, 66 (1979); (g) Jacobs, P.A., Beyer, H.K., Valyon, J., Zeolites, **1**, 161 (1981).
47. Ciambelli, P., Bagnasco, K., Czárán, E., Papp, J., Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites (D. Kalló, H.S. Sherry, Eds.) Akadémiai Kiadó, Budapest, 1988, p. 625.
48. (a) Hannus I., Kiricsi I., Fejes P., Magyar Kémikusok Lapja, **39**, 430 (1984); (b) Fejes, P., Hannus, I., Kiricsi, I., Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites (D. Kalló, H.S. Sherry, Eds.) Akadémiai Kiadó, Budapest, 1988, p. 773; (c) Kloppe, G., Mándy, T., Pap, G., Kőolaj és Földgáz, **9**, 245 (1976); (d) Kotsis, L., Argyelán, J., Szolcsányi, P., Kutics, K., React. Kinet. Catal. Lett., **27**, 143 (1985); (e) Sebestyén-Gyömöri, K., Zsankó, L., Kloppe, G., Valyon, J., Papp, J., Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites (D. Kalló, H.S. Sherry, Eds.) Akadémiai Kiadó, Budapest, 1988, p. 78.
49. (a) Czárán, E., Domokos, E., Mészáros-Kis, A., Papp, J., Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **121**, 243 (1986); (b) Czárán, E., Mészáros-Kis, A., Domokos, E., Papp, J., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **125**, 201 (1988); (c) Czárán, E., Mészáros-Kis, A., Domokos, E., Papp, J., Nucl. Chem. Waste Management, **8**, 107 (1988); (d) Czárán, E., Papp, J., Mészáros-Kis, A., Domokos, E., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **126**, 673 (1989); (e) Pécsi-Donáth, E., Nagy, G., Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites (D. Kalló, H.S. Sherry, Eds.) Akadémiai Kiadó, Budapest, 1988, p. 291.
50. Beyer, H.K., Borbély, G., Miasnikov, P., Rózsa, P., Zeolites as Catalysts, Sorbents and Detergent Builders (H.G. Karge, J. Weitkamp, Eds.) Elsevier, Amsterdam, 1989, p. 635.
51. Fejes, P., Tihanyi, T., Kiricsi, I., Csikai, I., Gottlasz, O., Horváth, G., Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites (D. Kalló, H.S. Sherry Eds.) Akadémiai Kiadó, Budapest, 1988, p. 755.
52. (a) Zsádon, B., Jr., Papp, J., Czárán, E., Papp, J., Jr., J. Mol. Catal., **62**, 321 (1990); (b) Polyák, K., Maixner, J., Hlavay, J., Magyar Kémiai Folyóirat, **98**, 127 (1992); *ibid.*, **98**, 133 (1992); (c) Zsádon, B., Jr. Papp, J., Czárán, E., Kalló, D., Zeolites, **13**, 43 (1993).
53. (a) Hlavay, J., Inczédy, J., Földi-Polyák, K., Zimonyi, Z., Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites (D. Kalló, H.S. Sherry, Eds.) Akadémiai Kiadó, 1988, p. 483; (b) Hlavay, J., Hidrológiai Közlöny, **66**, 348 (1986); (c) Oláh, J., Papp, J., Mészáros-Kis, Á., Mucsy, Gy., Kalló, D., Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites (D. Kalló, H.S. Sherry, Eds.) Akadémiai Kiadó, 1988, p. 483; (d) Oláh, J., Papp, J., Mészáros-Kis, Á., Mucsy, Gy., Kalló, D., Zeolites as Catalysts, Sorbents and Detergent Builders (H.G., Karge, J. Weitkamp, Eds.) Elsevier, Amsterdam, 1989, p. 711; (e) Oláh, J., Papp, J., Kalló, D., Hidrológiai Közlöny, **71**, 70 (1991); (f) Kalló, D., AWT Abwassertechnik, **43**, 40 (1992); (g) Papp, J., AWT Abwassertechnik, **43**, 44 (1992); (h) Mucsy, Gy., AWT Abwassertechnik, **43**, 48 (1992); (i) Kalló, D., Magyar Hidrológiai Társaság, IV. Országos Vándorgyűlés, 1986. II. kötet, 282. oldal.

TARTALOM

1. Bevezetés
 2. Szénhidrogének reakciói zeolitkatalizátorokon
 - 2.1. Olefinek izomerizációja
 - 2.2. Olefinek oligomerizációja és polimerizációja; a telítetlen karbéniumionok képződése
 - 2.3. Ciklopropán izomerizációja
 - 2.4. Paraffinok izomerizálása és krakkolása
 - 2.5. Izoparaffinok alkilezése olefinekkel
 - 2.6. Hidrogénezés-dehidrogénezés, hidroizomerizálás, hidrokrakkolás
 - 2.7. Alkil-aromások izomerizálása, alkilezése, dezalkilezése és átalkilezése
 - 2.8. Alkil-aromások hidroizomerizálása és hidrodezalkilezése
 - 2.9. Heteroatomot tartalmazó szerves vegyületek előállítása és reakciói
 3. Szervetlen vegyületek reakciói zeolitkatalizátorokon
 - 3.1. Az NO és az N_2O redukálása és bontása
 - 3.2. Oxigén-18-izotóppal jelzett vegyületek reakciói
 4. Szintézis és módosítás
 - 4.1. Zeolitok protonos és egyéb kationos formái
 - 4.2. Dezaluminálás és izomorf helyettesítés
 - 4.3. Átmenetifém-zeolitok redoxi tulajdonságai
 5. Adszorpció
 6. A zeolitkutatás eredményeinek gyakorlati hasznosítása
- Irodalom

BESZÁMOLÓ AZ MTA SZERVETLEN KÉMIAI
KUTATÓLABORATÓRIUMÁNAK TEVÉKENYSÉGÉRŐL
AZ 1990-1994 KÖZÖTTI IDŐSZAKBAN

SZÉKELY TAMÁS

a kémiai tudomány doktora
tudományos tanácsadó

SZÉPVÖLGYI JÁNOS

a kémiai tudomány kandidátusa
tudományos igazgató

Az MTA Szervetlen Kémiai Kutatólaboratóriuma (MTA SZKKL) jogelődje, az MTA Szervetlen Kémiai Tanszéki Kutatócsoport 1964-ben alakult meg Lengyel Béla vezetésével. 1973-ban a kutatócsoport az MTA Központi Kémiai Kutatóintézet Szervetlen Kémiai Osztálya alá szerveződött át. Jelenlegi nevén és szervezeti formájában az MTA SZKKL 1976. január 1. óta működik. Az intézet tudományos igazgatója 1976-1993 között Székely Tamás, 1994. január 1-től Szépvölgyi János.

Az alapító okirat szerint a laboratórium feladata kutatások végzése kondenzált fázisok (szilárd testek) felületén és belsejében lejátszódó kémiai folyamatok megismerése céljából. A feladatkör ilyenén megfogalmazása hosszú időn keresztül megfelelő keretet biztosított a kutatómunkához. Ugyanakkor az elmúlt években az általunk művelt tudományterületek fejlődése jelentősen felgyorsult és a kutatások finanszírozásában is változások következtek be. Mindez indokolttá és szükségessé tette, hogy ismételten átgondoljuk és esetenként célszerűen módosítsuk kutatási tematikánkat. E szempontból az áttekinteni kívánt időszak különösen eseménydúsnak bizonyult.

Beszámolónk célja, hogy az érdeklődő olvasót megismertessük az MTA SZKKL-ben az elmúlt öt évben született eredményekkel. Ehhez publikációs listát mellékelünk, és a jelentősebb közleményekre a szövegben is hivatkozunk. A lista csak az eredeti közleményeket és könyvrészleteket, valamint a konferencia kiadványokban megjelent, 3 oldalnál nagyobb terjedelmű publikációkat tartalmazza. Nem soroljuk fel a konferencia előadásokat, de megemlítjük, hogy a hazai és külföldi előadások száma az adott időszakban közel másfélszerese volt a közlemények számának. Ki kívánunk térni továbbá az egyes témák műveléséhez szorosan kapcsolódó metodikai fejlesztések és külső kapcsolatok bemutatására, valamint a kutatás személyi feltételeire.

Történeti előzmények

Lengyel Béla üvegszerkezeti kutatásaiból kiindulva az ötvenes években kezdődött hazánkban a szilikátok, valamint a szerves sziloxánok kutatása. Ez később - már az intézet jogelődjénél folyó kutatások keretében - más szervetlen vázú polimer rendszerek szintézisével és szerkezetük, valamint tulajdonságaik vizsgálatával egészült ki.

A modellanyagok nagy termikus stabilitása és bonyolult szerkezete szükségessé tett módszertani fejlesztéseket is, elsősorban a termikus vizsgálati módszerek, így a termogravimetria-tömegspektrometria (TG-MS), továbbá a pirolízis-gázkromatográfia és a pirolízis-gázkromatográfia-tömegspektrometria (Py-GC-MS) terén.

Ezeket a metodikákat szintetikus szerves polimerek, szénféleségek és biomasszák (lignocellulóz anyagok) szerkezetkutatására is bevezettük. Kutatásaink metodikai súlyát növelte a létrehozott számítástechnikai háttér, amely saját hardver és szoftver fejlesztéseket foglalt magában. Ennek révén egyrészt reakciókinetikai analízisekre, másrészt bonyolult műszer- és folyamatvezérlési problémák megoldására nyílt lehetőség.

Erdey-Grúz Tibor, majd Dévay József elektródfolyamat-kinetikai munkáiból indult ki az eredetileg Veszprémben, majd az MTA SZKKL keretében működő Elektrokémiai Kutatócsoport (jelenleg Elektrokémiai és Korróziós Osztály) tevékenysége. A munkák gerincét az elektrokémiai folyamatok kinetikájának leírása és mechanizmusának felderítése képezte. A későbbiekben - gyakorlati igényeket is szem előtt tartva - a korrózió elleni védelemmel kapcsolatos, továbbá egyes anyagi rendszerek elektrokémiai tulajdonságainak felderítésére irányuló kutatások kerültek előtérbe. A vázolt tudományos célok elérése érdekében speciális, elsősorban a Faraday-torzítás és az elektródimpedancia mérésére alapozott elektrokémiai mérőmódszerek és eszközök is kifejlesztésre kerültek.

A hetvenes évek elején a Szervetlen Kémiai Tanszéki Kutatócsoport foglalkozni kezdett néhány elméleti és gyakorlati szempontból egyaránt fontos szervetlen szilárd anyag szintézisével, a felületi sajátosságok és a reaktivitás összefüggésének elméleti vizsgálatával. Az anyagszintézissel kapcsolatos kutatások első modelljei a halogeni-deken keresztül megvalósuló transzportfolyamatok voltak. Kiderült, hogy a gáz-szilárd határfelületi reakciók mechanizmusának megfejtése terén még a SiO_2 , az Al_2O_3 , a V_2O_5 és a TiO_2 esetében is alapvető tisztázatlanságok mutatkoztak.

Az anyagelőállítás egy másik, az MTA SZKKL-ben a nyolcvanas évek második felétől művelt területe a plazmakémia, amely mind tömbanyagok, mind különleges tulajdonságú felületi rétegek létrehozására alkalmas. A kutatások alapvető célja a termikus plazmában lejátszódó kémiai folyamatok értelmezése, a szintézis paraméterei és a termékjellemzők közötti kapcsolatok felderítése volt. Hazai vonatkozásban elsőként fejlesztettünk ki a tudományos kutatás igényeinek megfelelő, preparatív célra és kinetikai vizsgálatokra egyaránt alkalmas kísérleti plazmaberendezést.

A fenti témák nagy részénél a tudományos kezelés fontos feltétele volt, hogy a reakciókban szereplő vagy azokban keletkező szilárdtest-felületek összetételét, elektronszerkezetét és reaktivitását jellemezni tudjuk. E célból az MTA SZKKL-ben az XPS (ESCA) módszert honosítottuk meg. A konkrét kutatási problémák megoldásán túlmenően, foglalkozni kezdtünk az XPS módszer továbbfejlesztésével is, elsősorban a kvantitativitásra, valamint nem sima felületek, illetve porminták vizsgálatára irányulón.

A nyolcvanas évek elején szervesetlen kémiai alapkutatásokat indítottunk néhány, mennyisége és/vagy minősége miatt fontos környezetszennyező, illetve környezetterhelő anyag (kohászati hulladékok, vörösiszap, galvániszap, színesfém-salakok) feldolgozási, valamint ártalmatlanítási technológiáinak kémiai megalapozására.

A laboratórium tevékenysége 1990-1993 között

Mint említettük, a kutatólaboratórium fő feladata szilárd testek felületén és belsejében lejátszódó kémiai folyamatok kutatása volt. A kérdéses időszakban a kutatások célja a szervesetlen szilárd testek és speciális makromolekuláris rendszerek szintézise, szerkezete, reaktivása és tulajdonságai közötti összefüggések felderítése, továbbá egyes elektrokémiai és korróziós folyamatok mechanizmusának és kinetikájának tisztázása volt. E kutatások, szélesebb kitekintésben, az anyagtudomány és anyag-technológia témakörébe sorolhatók.

Tevékenységünk szerves részét alkották azok a környezetvédelmi vonatkozású kutatások is, amelyekben ipari hulladékok, gyenge minőségű nyersanyagok, valamint biopolimerek hasznosítási technológiáit kívántuk kémiai szempontból megalapozni.

Az alábbiakban az egyes témák művelése során kapott fontosabb eredményeket mutatjuk be.

Szenek és lignitek kémiai szerkezetének, hőbomlásának és oxidációjának vizsgálata

A kutatás célja olyan kémiai alapadatok szolgáltatása volt, amelyek egyrészt kiegészítik a klasszikus szénjellemző paramétereket, ezáltal a szenek sokoldalúbb leírását teszik lehetővé, másrészt elősegítik a szenekben hő hatására lejátszódó folyamatok mélyebb megértését. Szénminták szerves oldószeres extraktumaiban az eredetre és a későbbi geokémiai átalakulásokra utaló vegyületeket, biomarkereket azonosítottunk. Néhány biomarkert világviszonylatban is elsőként ismertünk fel [7, 42]. A vizsgált szénminták pirolízis-bomlástermékeinek eloszlását valamint a TG-MS segítségével mérhető tömegspektrometriai intenzitások hőmérséklet, illetve idő szerinti változását elemezve tisztáztuk a hőbomlás több fontos részfolyamatát [24, 25]. A bomlási mechanizmus eddig ismeretlen részfolyamatait szénmodellnek tekinthető szintetikus polimerek hőbomlásán tanulmányoztuk [96]. A szenek tárolásakor lejátszódó öregedési folyamatokat 80-100°C-on végzett oxidációval modelleztük [45].

Cellulóz és lignin tartalmú anyagok hőbomlásának vizsgálata a biomassza hasznosítási lehetőségei szempontjából

A mező- és erdőgazdaságban nagy mennyiségben képződnek olyan lignocellulózok, amelyek gazdaságosan nem hasznosíthatók. A hasznosítást hátráltató nagyszámú tényező közé tartozik, hogy nem ismerjük a hő hatására lejátszódó folyamatok pontos mechanizmusát, az ezt befolyásoló tényezők hatásait, továbbá az egyszerűbb katalizátorok hatásmechanizmusát. A kutatás célja az e területeken történő előrelépés volt.

Cellulóz, hemicellulóz, lignin, valamint növényi eredetű biomassza anyagok (napraforgószár, kukoricaszár, szalma, cukornád, faminták), továbbá technikai ligninek termikus viselkedését vizsgáltuk. Eredményeket értünk el a bomlási mechanizmus részleteinek tisztázásában, valamint az ásványi anyagok és a víz katalitikus hatásának felderítésében. Leírtuk az ásványi anyagoktól megtisztított lignocellulózok hőbomlásának kinetikáját, valamint matematikailag modelleztük a katalitikus cellulóz hőbomlás néhány fontosabb esetét [2, 5, 43, 44, 77, 78, 93, 107].

Szintetikus polimerek hőbomlása

Kutatásaink során továbbfejlesztettük a kopolimerek szerkezetének felderítésére a korábbi években kidolgozott analitikai pirolízises módszert [38, 39], és azt folyadékkristályos poliszterek és modellvegyületeik hőbomlásának megismerésére is alkalmaztuk.

Fenol-formaldehid polikondenzátumokban az ismétlődő egységek kapcsolódásának leggyakoribb helyét tudtuk megállapítani. Diollal módosított epoxid gyantákban pedig azonosítottuk a végcsoportokat és a térhálósodási pontok sűrűségére vonatkozó összehasonlító adatokat határoztunk meg [36, 37, 38]. Nagy hőállóságú "pszeudolétrá" polimerek és poliimidek gyenge szerkezeti pontjainak felkutatására ugyancsak sikeresen alkalmaztuk a szigorúan ellenőrzött hőbontással összekötött tömegspektrometriás analízist [68].

Gázkromatográfiás kapillárkolonnák folyadékkristály és más különleges állófázisokkal

Célunk az analitikai kémia egyik döntő jelentőségű technikájává vált gázkromatográfiában használatos nagy elválasztóképességű kapillárkolonnák készítési módszereinek fejlesztése volt.

A kolonnafal nedvesíthetőségének fokozása az alkalmazható állófázisok köre terjeszthető ki. Kimutattuk, hogy az állófázis kolloid tulajdonságú adalékokkal tixotrópussá, és az ilyen folyadékkal készített film stabillá tehető. Így bármilyen állófázissal előállítható hőálló kapillárkolonna [1].

Különleges állófázisokkal szelektív elválasztásokat valósítottunk meg. Permetilezett beta-, és gamma-ciklodextrinekkal a világon elsőként sikerült tartósan stabil kapillárkolonnákat előállítanunk, és ezekkel (a ciklodextrin-molekulákon lévő királis centrumok segítségével) enantiomereket elválasztanunk.

Elektrokémiai módszerek fejlesztése és alkalmazása a korróziós mérés technikában

Fő kutatási területünk a kis amplitúdójú váltófeszültséggel perturbált elektródfolyamatok áramválaszának harmonikus analízisén alapuló vizsgálati módszerek, így az elektród-impedancia spektroszkópia, továbbá a Faraday torzítás mérésének fejlesztése volt. Az impedanciaspektrumok értékelésére az elektródfolyamat jellegéhez az eddigieknél jobban alkalmazkodó új módszert dolgoztunk ki, amellyel a Faraday és nem Faraday típusú folyamatok, valamint a különböző időállandójú részreakciók jól szétválaszthatók. Faraday torzítás mérésén alapuló metodikát fejlesztettünk ki elektród- és korróziós folyamatok kinetikai paramétereinek meghatározására [21, 47, 50, 74, 75].

Nagy ellenállású közegekben a korróziósebességet megfelelően lehetett meghatározni az általunk kidolgozott, váltóáramú indikációt alkalmazó galvanodinamikus eljárással [102].

A fenti módszereket eredményesen alkalmaztuk inhibitorok hatásfokának, konverziós rétegek és festékbevonatok korrózióvédő képességének, valamint kromátrétegek képződési mechanizmusának vizsgálatánál [14, 15, 20, 40, 51, 69].

A mérési elvek alapján megterveztuk és megépítettük a KORINFLEX, KROMÁTTESZT és FOSZFÁTTESZT elnevezésű célműszereket. Ezeket iparilag is alkalmazzák új termékek fejlesztésében, illetve a termékminősítésben [76, 80].

Voltammetriás módszerek elmélete és gyakorlati alkalmazása az élelmiszeripari és környezetvédelmi analitikában

A téma keretében elektroanalitikai - elsősorban voltammetriás - metodikák fejlesztésével foglalkoztunk. A módszereket érzékenységük és elválasztóképességük alapján összehasonlítottuk és értékeltük. Váltóáramú voltammetriás módszereket dolgoztunk ki különböző, kis koncentrációban jelenlevő fémek meghatározására és elválasztására [48, 72].

Az utóbbi időben a potenciometrikus stripping analízis néhány elméleti és gyakorlati alkalmazását tanulmányoztuk [41]. Elméleti összefüggést vezettünk le a polarográfiásan reverzibilis és kvázi-reverzibilis elektródfolyamatok potenciál-idő függvényére, valamint a differenciál potenciometrikus és a kronopotenciometrikus analízisre [66, 67]. Az elméleti összefüggéseket kísérletileg is igazoltuk.

Potenciometrikus stripping analitikai módszert dolgoztunk ki konzervipari termékek, borok, biológiai anyagok és galvánipari szennyvizek nehézfém tartalmának elemzésére, valamint egyéb, környezetre káros alkotóik meghatározására [9].

Felületi rétegek módosítási alapfolyamatainak megismerése a felületi összetétel és a kémiai szerkezet meghatározása útján

Ionsugaras technikák alkalmazása kondenzált rendszerek módosítására és vizsgálatára egy igen érdekes, multidiszciplináris kutatási terület, amely a sugárkémiaától a rendezetlen rendszerek elektromos vezetési jelenségein keresztül új anyagok szintéziséig terjed. Az adott

kölcsönhatás során megváltozhatnak a kezelt anyag felületi, összetételbeli, szerkezeti, mechanikai, reológiai, elektromos, optikai, adhéziós, biokompatibilitási, transzport és egyéb tulajdonságai.

A téma keretében anorgánikumok, illetve polimerek felülete és ion-, illetve atomsugarak közötti kölcsönhatások felületkémiái következményeit vizsgáltuk. 1991-től ez lett az MTA SZKKL Felületkémiái Csoportjának fő kutatási területe.

A modellrendszerek szervesen anyagok, így B_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , V_2O_5 , Nb_2O_5 , TiN_x , SiN_x , illetve polimerek, így poliszulfon, poliamidsav, poliimid és szilícium-organikus polimerek voltak.

Kísérletileg igazoltuk, hogy - ellentétben a korábbi irodalmi megállapításokkal - az oxidok túlnyomó többsége argonion bombázás hatására oxigént veszít. Az oxigén eltávozás mértékét kapcsolatba lehetett hozni a termodinamikai stabilitással. Nitrogénionokkal bombázva a felületet, az oxigén preferált eltávozása nagyobb mértékűvé vált, egyidejű nitrogén beépülés mellett. A beépült nitrogén főként nitrid típusú volt. Az oxigén-nitrogén cserét döntően véletlenszerű rekombinációval lehetett értelmezni [52, 61, 62, 87, 94].

Megállapítottuk a minőségi, mennyiségi és kötősszerkezeti változásokat poliéterszulfonban lágy röntgen-, elektron-, és ionsugárzás, továbbá poliamidsavban lágy röntgen- és elektronsugárzás, továbbá polivinil-trimetil-szilánban ionsugárzás hatására [13, 46, 49]. A szakirodalomban publikálttól eltérő reakciósémát találtunk poliimid termikus, illetve részecskesugaras degradációjára [73].

Szerves és elemorganikus kondenzált fázisok felületkémiái jellemzése XPS módszerrel

Polimerek és műanyagok felületkémiái jellemzése terén ESCA vizsgálataink unikális helyet foglalnak el, az országban máshol ilyen kutatásokkal nem foglalkoznak.

Szeparáló tulajdonságú membránok szerkezet/működés típusú összefüggéseinek vizsgálata során megállapítottuk szilíciumorganikus, illetve poliéterszulfon alapú (esetenként elektronbesugárzott és hidrofil monomerekkel ojtott aszimmetrikus, továbbá határfázis-polikondenzációval kialakított kompozit-) membránok felületi szerkezeti és transzporttulajdonság változásait. Jellemeztük néhány mesterséges és természetes polimer, valamint kompozit felületi kémiai állapotát és annak változását különféle környezeti hatásokat, illetve célirányos kezeléseket követően [6, 29, 65, 90, 91, 106, 53].

Szervesen rendszerek (oxidok, nitridek valamint fémek és intermetallikus vegyületek) felületkémiái jellemzése XPS módszerrel

A kutatások csatlakoztak a kutatólaboratóriumban művelt, oxidok reaktivitását, valamint nitridek szintézisét célzó kutatásokhoz, és új megállapításokkal járultak hozzá a reakciók mechanizmusának feltáráshoz és elektronszerkezeti okaik tisztázásához.

Az Auger-paraméter változásának mérésével szilicidek és intermetallikus fázisok kialakulását mutattuk ki olyan döntően amorf és vékonyréteg rendszerekben, amelyeknél a diffrakciós módszerek nem elég érzékenyek [3, 4, 63, 64, 100]. A szilícium-nitrid porok felületkémiailag jellemzése az oxidáció és a szinterelés folyamatának megértéséhez nyújtott információt [32, 35]. Kvantitatív módon jellemeztük és értelmeztük a különböző környezetű oxigénatomok kötésviszonyait szilikátüvegek felületén [16, 34]. Módszert dolgoztunk ki strukturált felületek kvantitatív analízisére, többek között SiO_2 -dal borított Al_2O_3 , és több felületi réteggel borított Si_3N_4 porok jellemzésére. A kémiai eltolódásokat és elektronszerkezeti változásokat néhány rendszer esetében kvantumkémiailag számításokkal írtuk le [22, 28].

A sav-bázis tulajdonságok, az elektronszerkezet és a reaktivitás vizsgálata tiszta és adalékolt oxidokon

Gáz-szilárd klórozási reakciók vizsgálata kapcsán az Al_2O_3 , a TiO_2 , a V_2O_5 , a MoO_3 és a WO_3 klórozását vizsgáltuk CCl_4 és COCl_2 reagensekkel. Megállapítottuk a reakciók kinetikai paramétereit és következtetéseket vontunk le mechanizmusukra vonatkozóan [10, 19, 22, 125].

Vizsgáltuk donor-, illetve akceptor-típusú adalékok hatását a klórozás sebességére. Az észlelt promoteáló, illetve inhibeáló hatásokat a klórozási reakciók felületi prekursorának tulajdonságaival és a felület elektronszerkezetének megváltozásával értelmeztük [99].

Olyan kinetikai modelleket állítottunk fel, amelyek segítségével magyarázni tudtuk a szilárd fázisra vonatkozó részrendeket, ezek reakció közbeni változását, továbbá a mért konverzió-idő görbéket is. A kinetikai számításokhoz a kiindulási szilárd anyag szemcse-méret-eloszlását, valamint a klórozás közbeni kontrahálódás következtében az adalékanyagoknak, a kezdeti felületi szennyeződéseknek és/vagy a melléktermékeknek monoton feldúsulását és növekvő retardáló hatását vettük figyelembe.

Vizsgáltuk a COS előállítását CO_2 és CS_2 kiindulási anyagokból, Al_2O_3 katalizátorokon. Megállapítottuk a reakció kinetikai paramétereit, a melléktermék képződés termodinamikai valószínűségét és tisztáztuk a katalizátorok öregedésének okait [18, 60].

Felismertük, hogy a CO_2 aktiválásához (az erős $\text{C}=\text{O}$ kötés hasításához), amely a reakció sebességmeghatározó folyamata, kitüntetett energiájú sav-bázis párokra van szükség. Donor típusú preadszorbeált molekulák vagy felületi adalékok jelentősen növelték a reakció sebességét.

A kutatások egy későbbi fázisában - általánosabb érvényű következtetések leszűrése céljából - meghatároztuk a reakció kinetikai paramétereit savas, bázikus és amfoter oxidokon is. Megállapítottuk, hogy a vizsgált nagyszámú oxid közül a mérsékeltén-közepesen bázikus tulajdonságú La_2O_3 és ThO_2 a legaktívabb. Az eredményeket a felületi savas és bázikus

centrumok populációjával és energiaeoszlásával, az oxigén- és a fémion parciális töltésével, valamint a felület elektronszerkezetével magyaráztuk. Ugyanakkor okkal feltételeztük, hogy a geometriai tényezők is komoly szerepet játszanak [81].

Ásványi és egyéb nyersanyagok hasznosítási technológiáit megalapozó kémiai kutatások

A téma keretében azokat a magas hőmérsékletű kémiai átalakulásokat, gáz-szilárd határfelületi transzportfolyamatokat, továbbá adhéziós és szegregációs jelenségeket tanulmányoztuk, amelyek megismerése lehetővé tette egyes elsődleges és másodlagos nyersanyagok hasznosítási vagy környezetet nem terhelő elhelyezési technológiáinak megalapozását. A vizsgált modellek közé különböző összetett szilikátásványok, oxidos ércek, vas- és színesfémkohászati hulladékok és melléktermékek tartoztak [26, 27, 30, 31, 55, 83, 105].

Termikus plazmában lejátszódó kémiai folyamatok tanulmányozása

A nyolcvanas évek végén kezdtük vizsgálni a nagy hőmérsékleten is használható szilícium-nitrid kerámiaak alapanyagaként használatos Si_3N_4 -porok képződését termikus (RF) plazmában. A kutatások célja annak megállapítása volt, hogy a szintézis paraméterei miként befolyásolják a reakciótermék kémiai és felületi összetételét, kristályszerkezetét és morfológiáját.

Az RF plazmában lejátszódó kémiai folyamatokra döntő hatást gyakorló hőmérsékleteloszlást és a hidrodinamikai viszonyokat számítógépes modellezéssel írtuk le.

Vizsgáltuk a kapott naanodiszperz porok szinterelés és melegsajtolás közbeni viselkedését, valamint a szinterelési körülmények és a kerámiaak tulajdonságai közötti kapcsolatokat [28, 54, 56, 58, 103]. Megállapítottuk, hogy a termikus plazmában előállított amorf szilícium-nitrid porokból melegsajtolással nagy $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ tartalmú, kristályos szerkezetű, kedvező mechanikai sajátságokkal bíró kerámiaak készíthetők [57, 104].

Lézerkémiai és lézerspektroszkópiai vizsgálatok

A kutatások célja egyrészt CO_2 lézerrel indukált gázfázisú pirolitikus és fotokémiai reakciók vizsgálata, másrészt lézerrel gerjesztett molekulák spektroszkópiai tanulmányozása volt. Az előbbi témakör a szilán- és szilánszármazékokból való szilícium, ill. szilícium-dioxid leválasztással kapcsolatos. A második témával összefüggésben néhány molekula spektroszkópiai analízisét végeztük el [11, 70, 108]. A lézerekkel rezgésileg magasan gerjesztett molekulák spektroszkópiai analízisére a statisztikus spektroszkópia módszereit alkalmaztuk [17, 82, 92, 98]. Több külföldi laboratóriummal együttműködésben megkezdtuk egyes molekuláris rendszerek lézerspektroszkópiai analízisét, így például a szelektív lézerkémia szempontjából fontos van der Waals komplexek ultraibolya és mikrohullámú spektroszkópiai vizsgálatát [23, 86, 97].

A laboratórium tevékenysége 1994-ben

Az 1994-es esztendő több szempontból is átmeneti időszak volt az MTA SZKKL életében. Néhány OTKA pályázat és nemzetközi projekt ebben az évben fejeződött be. Több kutatási téma jutott el abba a fázisba, amikor dönteni kellett a folytatás mikéntjéről, vagy a lezárásról. Ezzel párhuzamosan, részben külső impulzusok hatására, részben saját kezdeményezésre, néhány új kutatási témát is művelni kezdtünk. Ebben az évben a kutatások kereteit az alábbi témacsoportok adták:

- természetes szerves makromolekulák hőbomlásának tanulmányozása,
- szintetikus polimerek szerkezetének és hőbomlásának kutatása,
- szilárdtestek felületén ion- és atomsugarakkal létrehozott kémiai átalakulások kutatása,
- elektrokémiai és korróziós kutatások,
- sav-bázis tulajdonságok, az elektronszerkezet és a reaktivitás vizsgálata tiszta és adalékolt oxidokon,
- a napenergia termikus hasznosításának vizsgálata édesvíz előállítás céljából,
- plazmakémiai kutatások
- lézerspektroszkópia kutatások.

Természetes szerves makromolekulák hőbomlásának kutatása

A cellulóz hőbomlásának kinetikáját és mechanizmusát vizsgáltuk 250-400°C között, több részreakcióból álló bomlást feltételezve. Meghatároztuk a korábbiakban kialakított fizikai-matematikai modell ismeretlen paramétereit, összetett hőprogramokkal felvett termogravimetriai mérősorozat kiértékelése útján [134,135].

Különböző eljárásokkal előállított ligninek hőbomlástermékeit vizsgálva összefüggéseket találtunk az egyes termékek mennyisége és a klasszikus analitikai paraméterek között. Ezáltal meg tudtuk határozni az egyes bomlástermékek eredetét.

Részletes vizsgálatsorozat alapján értelmeztük két, energiatermelés céljára ajánlott szántóföldi növény, a *Miscanthus Sinensis* és az *Arundo Donax* hőbomlási tulajdonságait.

Tanulmányoztuk biomasszából, nagy nyomáson készült faszenek hőbomlását különböző hőprogramok mellett. A minta őrlési finomsága igen erősen befolyásolta a hőbomlást. Ez az elsődleges illó termékek további krakkolódásának tulajdonítható. Oxigén-argon keverékben a faszénminták nagyon reaktívnak bizonyultak [136].

Kapcsolódó alkalmazástechnikai vizsgálataink keretében volumetrikus adszorpciós módszerrel jellemeztük egy kiválasztott faszén minta felületét és morfológiáját. Meghatároztuk néhány ismert aktiválási eljárás hatását a morfológiára és a szorpciós tulajdonságokra.

Reakciókinetikai kontrollt biztosító körülmények között vizsgáltuk három, reprezentatív európai kokszminta égési tulajdonságait. Olyan matematikai modellt dolgoztunk ki, amely viszonylag széles (~400°C) hőmérséklet-tartományban, 10-100% O₂ koncentráció között

nagy pontossággal írta le a szénttartalom kiégését. Bizonyítottuk, hogy a CO_2 még 90%-os koncentrációban sem befolyásolta a folyamatokat.

Termogravimetria-tömegspektrometriával követni tudtuk Ti-elektrod felületre felvitt $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ oxid-film kialakulásának mechanizmusát és a film viselkedését. Megállapítottuk a termikus kezelés optimális paramétereit [116].

Szintetikus polimerek szerkezetének és hőbomlásának kutatása

Bizonyítottuk, hogy a metil csoportokat is tartalmazó poli(diakilszililén) kopolimerek hő hatására eltérő mechanizmus szerint bomlanak, mint a metil csoportokat nem tartalmazók. Az előbbieknél a főtermékek pentaciklusos és tetraciklusos vegyületek, míg az utóbbiaknál kizárólag tetraciklusos vegyületek voltak. A pirolízis-gázkromato-grammból és a ^{29}Si NMR spektrumból megállapított monomereeloszlások jó egyezést mutattak [113, 118, 119].

A polietilén hőbomlástermék-eloszlásának szignifikáns megváltozását tapasztaltuk, ha a mintához néhány százalék klórtartalmú polimert adagoltunk. A 400-1000°C között végzett pirolízisek termékeinek elemzéséből kitűnt, hogy a PVC-ből származó sósav visszاسzorította a poliaromás szénhidrogének képződését 800-1000°C között. A hatás vas jelenlétében fokozódott. A poli(vinilbenzilklorid)ból lehasadó klóratomok viszont elősegítették a négy- és ötgyűrűs aromás vegyületek kialakulását a polietilén lánc dehidrogéneződése során, réz jelenlétében [122].

Elektrokémiai és korróziós kutatások

Potenciálzaj mérésén alapuló módszert dolgoztunk ki festékbevonatok alatt lejátszódo korróziós folyamatok sebességének meghatározására. A módszer azon a felismerésen alapszik, hogy a korróziós áramsűrűség fordítottan arányos a potenciálzaj szórásnégyzetével. A módszerrel különböző módon pigmentált, poliuretán kötőanyagú alapozó festékek korrózióvédő képességét minősítettük [121].

Vizsgáltuk az általunk korábban kifejlesztett harmónikus analízisen alapuló korróziósebesség meghatározás alkalmazhatóságát ARMCO vas esetében, kéntartalmú pácinhibítort tartalmazó, kénsavas közegben. A korróziósebességet az oldatok elemzése alapján is mértük. Megfelelő felületelőkezelés esetén a kétféle módon kapott eredmények jó egyezést mutattak. A polarizációs ellenállás módszerével való összehasonlításból kiderült, hogy a legfontosabb hibaforrás, a Tafel-mereedségek pontatlan becslése, az általunk javasolt módszer esetében elkerülhető.

Az év folyamán megoldottunk néhány méréstechnikai problémát, amelyek a korábban kidolgozott, az elektrod áramának harmonikus analízisen alapuló és korróziós folyamatok kinetikai paramétereinek meghatározására szolgáló módszerünk gyakorlati alkalmazásával voltak kapcsolatosak [120].

Váltóáramú anódos stripping voltametriás módszert dolgoztunk ki több fém egymás melletti meghatározására. Adszorpciós voltametriás módszert javasoltunk dialízis oldatok vas és alumínium tartalmának elemzésére [115].

Szilárdtestek felületén ion- és atomsugarakkal létrehozott kémiai átalakulások kutatása

Kimutattuk, hogy a kb. 1:1:1 atomarányú, porlasztással leválasztott Cr-Si-O vékonyrétegekben argonion bombázás hatására az Si-O-Si kötések diszproporcionálódtak. A szilícium egy része Cr_xSi típusú sziliciddé, maradéka pedig az eredetinel több oxigént tartalmazó SiO_{1+x} típusú vegyületté alakult át. Nitrogénion bombázás hatására nem szilicid, hanem döntően Si-N, O-Si-N és Cr-N kötések képződtek. A kapott eredményekből arra következtettünk, hogy az ionbombázáskor termodinamikailag kedvező kémiai folyamatok játszódtak le [110, 111].

Az irodalomban döntően változatlan összetétellel porlaszthatónak tartott 1:1 atomarányú TiN rétegek esetében kísérletileg igazoltuk, hogy argonion bombázás hatására az N/Ti arány lényegesen lecsökkent. Nitrogénion bombázással viszont nagy mennyiségű nitrogén építhető be a felületbe. Az XPS spektrumban megjelenő új N1s komponenst a titánról a nitrogénre való, nagymértékű töltésátrendeződéssel lehetett értelmezni. A kialakult, ionos jellegű, szupersztöchiometrikus, TiN_{1+x} vegyület pedig Ti_3N_4 típusú fázishoz volt rendelhető [112].

Elsőként mutattuk ki kísérleti úton, hogy különféle szilícium-organikus polimer alapú gázszeparációs membránok szelektivitása részecskesugaras kezeléssel növelhető. Elméleti megfontolások alapján megállapítottuk, hogy a hatásokat az ún. mobilitási szelektivitás növekedése okozta. A gyorsított ionok szilárd anyagokba való behatolásának leírására kifejlesztett számítógépes (TRIM) program alkalmazásával kiszámítottuk a részecskék átlagos behatolási mélységét. Minőségi összefüggést tapasztaltunk a behatolási mélységek és a mobilitási szelektivitások között. A szelektivitás növekedését a felületi réteg tömörödésével magyaráztuk, amely a preferált Si-eltávozás és a térhálósodás együttes hatására következett be [131, 132].

Szilikongumi kisnyomású RF levegőplazmás, illetve koronakisüléses kezelése során a kontrollként választott eredeti mintához képest az előzetesen extrahált minta felületén nagyobb oxidációt tapasztaltunk [132]. Az extrahált szilikongumi felületi rétegében a hidrofób helyreállítás sokkal kisebb volt, mint az eredeti mintában. A hidrofób helyreállást elsősorban az oligo-dimetil-sziloxánok felületre irányult migrációja okozta, a polimerláncok reorientációjának szerepe jóval kisebb volt [133].

Sav-bázis tulajdonságok, az elektronszerkezet és a reaktivitás vizsgálata tiszta és adalékolt oxidokon

Befejeztük a kalcium-oxid halokarbonokkal történő, tömbfázisú klórozása kinetikai és termodinamikai jellemzőinek vizsgálatát. A MOL RT békásmegyeri telephelyén beszabá-

lyoztuk azt a félüzemi reaktort, amely a fenti reakciókkal kapcsolatos korábbi eredményeink, valamint az általunk megadott technológiai terv alapján épült, klórtartalmú veszélyes hulladékok kezelésére.

A napenergia termikus hasznosításának vizsgálata édesvíz előállítására céljából

Új elven működő, energiatakarékos eljárást dolgoztunk ki tengervíz desztillációjára, amely a kondenzációs hő egyszerű módon történő visszajáratásán alapszik. Kimértük az általunk konstruált napenergiás desztillátor fontosabb műveleti és energetikai jellemzőit [85].

Plazmakémiai kutatások

Korábbi kutatásainkat folytatva, meghatároztuk szilícium-nitrid porok termikus plazmában történő szintézisének optimális paramétereit. Tisztáztuk a szintézis körülményei és a portulajdonságok közötti kapcsolatok részleteit is. Vizsgáltuk a képződött, nanodiszperz, döntően amorf szilícium-nitrid porok kristályosítási folyamatait, és azokat FTIR, XRD és SEM módszerek segítségével értelmeztük. Tanulmányoztuk mind az amorf, mind a kristályos szilícium-nitrid porok melegsajtolás közbeni viselkedését. Újszerű megállapításokra jutottunk a szinterelés közben lejátszódó folyamatok kémiai és anyagszerkezeti aspektusainak értelmezésében [126, 128, 129].

A plazmakémiai kutatások másik területe folyékony szénhidrogének (toluol és hexán) szénülési folyamatainak tanulmányozása volt, termikus plazmában, atmoszférikus nyomáson. Vizsgáltuk a pirolízis-rekombináció körülményei és a termékkihozatal, valamint a termékösszetétel közötti kapcsolatokat. A reakció fő terméke nanodiszperz karbon volt. Ezen kívül nagy számban azonosítottunk nagy molekulatömegű nyílt szénláncú és policiklusos aromás szénhidrogéneket is. A reakciótermékek között fullerének (C_{60} és C_{70}) is megjelentek [109].

Lézerspektroszkópiai kutatások

Molekulamechanikai és szemiempirikus kvantumkémiai számításokkal meghatároztuk fullerénklaszterek szerkezeti építőköveinek geometriáját és képződéshőit [123].

Folytatódtak azok az elméleti és kísérleti munkák, amelyek a magasan gerjesztett molekuláris energiaállapotok spektroszkópiai megismerésére irányultak. Statisztikai elemző programokat, továbbá kvantummechanikai módszert dolgoztunk ki a magasan gerjesztett molekulaállapotok elméleti analizésére [130]. A kísérleti munka során a taiwani IAMS Intézet lézerlaboratóriumában a ketén-fotolízisben képződő metilidén gyök (CH) gerjesztett B elektronállapotát vizsgáltuk, és meghatároztuk a szintek élettartamát [124].

A kísérleti-metodikai háttér

Az MTA SZKKL egyik "hagyománya", hogy egy-egy tudományos probléma megoldását többféle metodika együttes alkalmazásával keressük. Ez a nyilvánvaló előnyökön túl lehetővé teszi, hogy tematikánk és a kutatások metodikai háttére egymással szoros kölcsönhatásban fejlődjön.

Az alábbiakban - felsorolásszerűen - áttekintést adunk az MTA SZKKL-ben 1993. végén rendelkezésre álló kutatási és mérési eszközökről és módszerekről, kutatási területek szerint csoportosítva azokat. Fontosnak tartjuk megemlíteni, hogy az eszközök döntő részéhez külső források (nemzetközi együttműködési projektek, UNIDO programok, OMFB programok, OTKA pályázatok) révén jutottunk.

Termoanalitikai kutatások

- Saját fejlesztésű termomérleg-tömegspektrométer rendszer. Részegységei: Balzers QMG 511 tömegspektrométer, Perkin Elmer TGS-2 termomérleg és Varian ultravákuum-szivattyú rendszer. A mérésvezérlő és kiértékelő szoftver ugyancsak saját fejlesztés.
- Gázkromatográf-tömegspektrométer rendszer; típusa HP 5985
- Gázkromatográf; típusa HP 5880A
- Részecskeméret eloszlás meghatározó készülék (lézer diffraktométer); típusa: Malvern 2600 C
- Fourier transzformációs infravörös spektrométer; típusa: Perkin Elmer 1700
- Differenciális pásztázó kaloriméter (DSC); típusa: Perkin Elmer DSC 2
- Saját fejlesztésű reakciókinetikai programok tetszőleges T(t) hőprogramú termoanalitikai mérések kiértékelésére összetett kémiai reakciómechanizmus modellek esetén.

Elektrokémiai és korróziós kutatások

- Potenciosztatikus és potenciodynamikus mérési eljárások
- Galvanosztatikusság és galvanodynamikus mérési eljárások
- Elektród impedancia spektroszkópia
- Harmonikus analízis
- Korróziósebesség meghatározása nagy ellenállású rendszerekben
- Elektrokémiai zajmérés, FFT analízis
- Festék alatti korrózió sebességének meghatározása elektrokémiai módszerrel
- Gyorsított korrózióállósági vizsgálati módszerek (sósköd, nedvesmeleg, szárazmeleg, kéndioxid stb.)
- Festékbevonati rendszerek élettartamának és lakktechnikai tulajdonságainak meghatározására szolgáló módszerek
- Váltakozóáramú polarográfia és voltammetria

- Anódos stripping voltammetria
- Potenciometrikus stripping voltammetria
- Coulometria
- Potenciometria

Felületkémiail kutatások

- XPS (ESCA) röntgen fotoelektron spektrométer; típusa KRATOS XSAM 800
- Gyorsatomsugaras felületkezelő berendezés
- Hidegplazmás felületkezelő berendezés

Reakciókinetikail kutatások

- Volumetrikus adszorpciós készülék (nyomástartomány: 10^{-5} - 10^{-1} bar)
- Differenciális pásztázó kaloriméter; típusa: SETARAM DSC 111
- Reaktív körülmények között használható METTLER termomérleg

Technológiai és plazmakémiail kutatások

- AAS és ICP-AES készülékek kémiai összetétel meghatározására
- Magas hőmérsékletű gáz-szilárd reakciók tanulmányozására alkalmas reaktorok
- Nagyfrekvenciás induktív kicsatolású plazmareaktor

Lézerkémiail kutatások

- Impulzus üzemű szén-dioxid lézer
- Nd^{3+} foszfátüveg impulzuslézer

A személyi és szervezeti feltételek

Az MTA SZKKL-ben 1994. december 31.-én 40 fő dolgozott. Ebből 27 fő kutató, 13 fő a kutatási segédszemélyzet tagja volt. A kutatók közül öten a kémiai tudomány doktorai, öten a kémiai tudomány kandidátusai és heten egyetemi doktorok. Egy munkatársunk habilitált a BME-en. Egy munkatársunk korábban benyújtott akadémiai doktori és négy munkatársunk kandidátusi értekezése előreláthatólag 1995-ben kerül megvédésre.

Az MTA SZKKL, három másik kutatólaboratóriummal együtt, az MTA Természettudományi Kutatólaboratóriumai (MTA TTKL) szervezeti keretébe tartozik. Az MTA TTKL-en belül az egyes kutatólaboratóriumok mind tudományos-szakmai, mind szervezeti, mind gazdálkodási szempontból önállóak. Ugyanakkor, a négy intézmény közös műszaki és adminisztratív-gazdasági apparátust tart fenn. A fenti, 40 fős létszámban az ott dolgozók nem szerepelnek.

Az MTA SZKKL szervezeti egységei 1994. végén a következők voltak:

- Makromolekuláris Kémiai Osztály
- Elektrokémiai és Korrozíós Osztály
- Felületkémiai Csoport
- Reakciókinetikai Csoport
- Technológiai Csoport
- Lézerkémiai Csoport

1995. elejétől a négy utóbbi csoportot egy nagyobb egység, az Anyag és Környezeti Kémiai Osztály keretében összevontuk, kutatásszervezési és gazdálkodási megfontolásokból kiindulva.

A laboratórium külső kapcsolatai

Már a hetvenes-nyolcvanas években törekedtünk arra, hogy az egyes kutatási témák művelésében hazai és nemzetközi kooperációkra is támaszkodjunk. Ez abban az időszakban elsősorban kétoldalú együttműködési programokban, valamint UNIDO és OMFB projektekben realizálódott.

A nyolcvanas évek második felétől e téren is gyökeres változásoknak lehettünk tanúi és részesei. Az akadémiai intézetek költségvetési támogatásának relatív csökkenésével a kutatások anyagi feltételeinek biztosításában egyre nagyobb szerephez jutottak a különféle hazai és külföldi kutatási pályázatok. Nemcsak anyagi, hanem szakmai vonatkozásban is jelentős előrelépést jelentett, hogy a későbbiekben hazai kutatóhelyek is csatlakozhattak az Európai Közösség egyes kutatási programjaihoz.

1990-94 között tényleges kutatási (tehát nem bér- és rezsijellegű) kiadásaink döntő hányadát már pályázati forrásokból fedeztük. Részvételünk a különböző programokban az 1. táblázatban bemutatottak szerint alakult.

1. táblázat
Az MTA SzKKL részvétele kutatási programokban

Év	Projektek száma		
	OTKA	EK ¹	Kétoldalú ²
1990	9	-	9
1991	12	-	14
1992	12	-	12
1993	12	2	10
1994	17	4	5

¹ OST, PECO, COPERNICUS

² MTA-BC, MTA-NSF, MTA-DKG, SZKKL-külföldi kutatóhely

Hazai kutatóhelyekkel ugyancsak nagyszámú, főként informális kapcsolatot alakítottunk ki. Ennek keretében mód nyílt arra, hogy hozzáférjünk nálunk nem található mérési és anyagvizsgálati technikákhoz, és mi is számos mérést végeztünk több kutatóhelynek. Partnereink között akadémiai kutatóhelyek (MTA KKKI, MTA IKI, MTA MFKI, MTA KFKI) egyetemek (BME, ELTE, VE) és más kutatóhelyek (ALUTERV-FKI stb.) egyaránt jelen voltak. Az eredményeket rendszerint közös közleményekben publikáltuk.

Az egyetemekkel nemcsak a kutatásban, hanem az oktatásban is együttműködtünk. Székely Tamás főkollegiumi előadásokat tartott a Kertészeti és Élelmiszeripari Egyetemen. Több munkatársunk tartott speciális kurzusokat a BME-n, az ELTE-n és a VE-n. Ezen kívül szemináriumokat és laboratóriumi gyakorlatokat is tartottunk.

A meglévő kapcsolatok még szervezettebbé tétele érdekében 1994-ben együttműködési megállapodást kötöttünk a BME Vegyészmérnöki Karával. A megállapodás szerint a két intézmény együttműködik a kémia területén az egyetemi oktatásban, a posztgraduális képzésben, a doktori (PhD) fokozat odaitélésének elbírálásában, a habilitációs eljárások lefolytatásában, valamint tudományos feladatok kidolgozásában. Az együttműködéssel kapcsolatban eddigi tapasztalataink igen kedvezőek.

Zárógondolatok

Az MTA SZKKL 27 kutatója 1994-ben 15 témán dolgozott. A témák döntő része - a korábbi időszak eredményei és tapasztalatai, továbbá kutatásfinanszírozási okok miatt is - valós, gyakorlati igények által támasztott alapkutatási feladatok megoldására irányult. Ilyen értelemben a nemzetközi trendekkel összhangban vagyunk. Korszerűnek mondható a jelenlegi és a közeli jövőben tervezett tematikánk abban a vonatkozásban is, hogy kutatásainkkal a környezeti kémia, valamint az anyagtudomány és anyagtechnológia egyes kémiai (elsősorban szerves kémiai) és szilikátkémiai problémáit kívánjuk felderíteni és megoldani.

Ahhoz azonban, hogy ne csak a témaválasztásban, hanem a kutatások eredményességében is versenyképesek maradjunk - egyebek mellett - az is szükséges, hogy munkánk során korszerű mérési és vizsgálati technikákat alkalmazzuk. Ez egyszerűen a témák jellegéből adódó követelmény. Szükség van ezért egyrészt saját eszközeink folyamatos korszerűsítésére, másrészt pedig a nálunk hiányzó technikákhoz való hozzáférésre. Mindkét vonatkozásban egyre jobban felértékelődnek a hazai és nemzetközi kutatási programok. Alapvető érdekünk az ezekben való széleskörű részvétel.

Befejezésül még egy a kutatómunka sikere szempontjából lényegesnek ítélt problémát szeretnénk megemlíteni. Nemcsak az MTA SZKKL-ben, hanem a legtöbb akadémiai kutatóintézetben viszonylag magas a kutatók átlagéletkora. Manapság nagyon nehéz kutatással hivatásszerűen foglalkozni kívánó, megfelelően képzett, tehetséges fiatal szakembert találni. Az okok elemzése meghaladná beszámolónk kereteit.

A megoldhatatlannak látszó helyzeten úgy próbálunk úrrá lenni, hogy még szorosabbra fűzzük kapcsolatainkat az egyetemekkel. Az eddiginél nagyobb mértékben kívánunk befolyjni mind a graduális, mind a posztgraduális képzésbe. Így módunk nyílik arra, hogy szélesebb hallgatói körrel ismertessük meg tevékenységünket és lehetőségeinket. Éppen ez az egyik célja a BME-vel kötött, korábbiakban már említett megállapodásunknak. Hasonló együttműködés kialakítását tervezzük az ELTE Doktori Iskolájával és a VE-vel is.

1990-94 között megjelent közlemények

1. Alexander, G.: Preparation of Glass Capillary Columns Coated with Highly Polar Cyanoalkyl Stationary Phases, *J. High Resol. Chrom.*, **13**, 65 (1990)
2. Antal, M.J., Jr., Mok, W.S.L., Várhegyi, G., Székely, T.: A Review of Methods for Improving the Yield of Charcoal from Biomass, *Energy Fuels*, **4**, 221 (1990)
3. Csanády, A., Bertóti, I., Mohai, M., Percel, I., Albert, B.: Surface Characterization of Rapidly Solidified Al Alloys, *Periodica Polytechnica*, **34**, 57 (1990)
4. Csanády, A., Bertóti, I., Mohai, M., Percel, I.: Surface Characterization of Rapidly Solidified Aluminium Alloys Containing Iron, *Key Engineering Materials*, **44-45**, 1, (1990)
5. Faix, O., Jakab, E., Fuchs, K., Patt, R., Till, F., Székely, T.: Thermal Behaviour of ASAM Waste Liquors. A Study with Thermogravimetry-Mass Spectrometry, *Paperi ja Puu - Paper and Timber*, **72**, 239 (1990)
6. Fekete, E., Pukánszky, B., Tóth, A., Bertóti, I.: Surface Modification and Characterization of Particulate Mineral Fillers, *J. Colloid Interface Sci.*, **135**, 200 (1990)
7. Grimalt, J.O., Alexander, G., Hazai, I., Mink, Gy.: The Isomerization and Aromatization of 16-alpha(H)-Phyllocladane in Sedimentary Environments, *Naturwissenschaften*, **77**, 534 (1990)
8. Hannus I., Kiricsi I., Shöbel Gy., Fejes P., Bertóti I., Székely T.: Zeolitok reakciója illékony, halogéntartalmú reagensekkel III., *Magyar Kém. Foly.*, **96**, 78 (1990)
9. Harangozó E., Bartalits L., Garai T.: Kis koncentrációban jelenlévő fémek biológiai jelentősége és analitikai kémiai meghatározása I. Labordiagnosztika, **17**, 65 (1990)
10. Hauthal, T., Pap, I. S., Mink, Gy., Blumethal, G., Székely, T.: Chlorination Reaction of Gibbsite and its Thermal Decomposition Products with Carbon Tetrachloride, *Thermochim. Acta*, **167**, 79 (1990)
11. Johns, J.W.C., Koch, M., Nemes, L., Temps, F., Wagner, H.G.: Far-infrared Lasing in CH_2CO ; Observed Emissions and Spectroscopic Assignments, *Bericht 13/1990*, Max-Planck-Institut für Stromungsforschung, Göttingen, 1990.
12. Kristóf, J., Horváth, A., Szabó, P.: Simultaneous Thermoanalytical Investigations on the Rapid Decomposition of Pentamminecobalt(III)-Complexes, *J. Thermal Anal.*, **30**, 1191 (1990)
13. Marletta, G., Iacona, F., Pignataro, S., Tóth, A., Bertóti, I.: Polyamic Acids as Negative Resists: Photon- and Electron-Induced Reactions Studied by XPS (ESCA), *Abstr. Spring Meeting Mat. Res. Soc.*, San Francisco, 1990. p. 375.
14. Mészáros, L., Lengyel, B., Garai, T., Trabanelli, G.: Study of the Inhibitory Effect of N-Decylpyridinium Derivatives Using AC Methods, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **127**, 113 (1990)
15. Mészáros, L., Simor, L.: Electrochemical AC Methods for the Study of Inhibitors Used in the Oil Industry, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **127**, 121 (1990)
16. Mohai, M., Bertóti, I., Révész, M.: XPS Study of the State of Oxygen on a Chemically Treated Glass Surface, *Surf. Interface Anal.*, **15**, 364 (1990)
17. Nemes, L., Vogt, J., Winnewisser, M.: Analysis of the Three Lowest Frequency Vibration-Rotation Bands of Diazomethane, *J. Mol. Struct.*, **218**, 219 (1990)
18. Németh, L., Gáti, G., Gervasini, A., Auroux, A., Mink, Gy., Pap, I.S., Székely, T.: Kinetic Study of the Carbonyl Sulphide Synthesis from Carbon Dioxide and Carbon Disulphide on Alumina Catalysts, *Applied Catalysis*, **64**, 143 (1990)
19. Pap, I. S., Mink, Gy., Székely, T., Auroux, A.: Chlorination of WO_3 by COCl_2 and CCl_4 , *J. Thermal Anal.*, **36**, 1765 (1990)

20. Pirnát, A., Mészáros, L., Lengyel, B.: Study of the Inhibitor Efficiency of Dibenzyl Superoxide with AC Techniques, *Proc. 7th Europ. Symp. Corrosion Inhibitors Vol. 2. Ferrara, 1990.* p. 885.
21. Pirnát, A., Mészáros, L., Lengyel, B.: Study of the Formation of Chromate Layer on Zinc by Impedance Technique, *Electrochim. Acta*, **35**, 515 (1990)
22. Réti, F., Bertóti, I., Mink, Gy., Varsányi, Gy.: On the Surface Thermodynamics of Gamma- Al_2O_3 Derived from the Reaction with Chlorine, *Solid State Ionics*, **44**, 33 (1990)
23. Schleipen, J., Nemes, L., Heinze, J., terMeulen, J.J.: High Resolution Electronic Spectroscopy on the OH-Ar van der Waals Complex, *Chem. Phys. Letters*, **175**, 561 (1990)
24. Szabó, P., Várhegyi, G., Till, F., Székely, T.: Investigation of Subbituminous Coals by TG-MS. Part 1. Formation of Hydrocarbon Products, *Thermochim. Acta*, **170**, 167 (1990)
25. Szabó, P., Várhegyi, G., Till, F., Székely, T.: Investigation of Subbituminous Coals by TG-MS. Part 2. Formation of Oxygen- and Sulphur-Containing Products. Kinetics of the Overall Mass Loss, *Thermochim. Acta*, **170**, 179 (1990)
26. Székely, T., Szépvölgyi, J.: Complex Utilization of Secondary Raw Materials, in: *Industrial Risk Management and Clean Technology, IACT-ORAC, Vienna, 1990.* p. 311.
27. Szépvölgyi, J. (ed.): *Development of Technologies for Large-Scale Utilization of Metallurgical and Other Industrial Wastes as Secondary Raw Materials, Final Report of the UNIDO project DP/HUN/86/005, RLIC HAS, Budapest, 1990.*
28. Szépvölgyi, J., Tóth, I., Székely, T.: Synthesis of Ultradisperse Powders in RF Plasma, *Coll. de Physique Suppl. No 18*, **51**, C5/35 (1990)
29. Tóth A., Keszler B., Kovács G., Bertóti I.: Szintetikus polimermembránok, *Kém. Közl.*, **71** (2), 214 (1990)
30. Tóth, I., Szépvölgyi, J., Till, F., Jakab, E., Szabó, P., Székely, T.: Thermal Decomposition of a Bentonite-Polyacrylamide Complex, *Thermochim. Acta*, **170**, 155 (1990)
31. Tüdös, A., Szépvölgyi, J., Bertóti, I.: XPS Studies on Solid Xanthates, *J. Electron Spectr. Rel. Phenom.*, **50**, 239 (1990)
32. Vajvads, J.K., Miller, T.N., Kuzjukevits, A.A., Bertóti, I., Székely, T., Lukács, M.: Issledovanie poverhnosti ultradispersnovo nitrida kremnia metodom fotoelektronnoi spektroskopii, *Poroskovaja Metallurgia*, 1990, No.3. 80.
33. Adamis Z., Timár M., Bertóti I., Tassy M., Kürthy-Komlósi J., Vékény H., Kiss J.: Hazai respirábilis bányapорок felületének és in vitro biológiai hatásának vizsgálata, *Egészségtudomány*, **35** (2), 146 (1991)
34. Bertóti I., Mohai M., Révész M.: Az XPS elve és alkalmazása üvegfelületek vizsgálatára, *Építőanyag*, **43**, 3 (1991)
35. Bertóti I., Mohai M., Szépvölgyi J., Tóth A., Varsányi Gy.: Szilícium-nitrid porok felületkémi minősítése XPS (ESCA) módszerrel, *Építőanyag*, **43**, 42 (1991)
36. Blazsó, M.: Studies on Diol Modified Epoxy Resins by Analytical Pyrolysis, *Polymer*, **32**, 590 (1991)
37. Blazsó, M.: Pyrolysis/Mass Spectrometry and Pyrolysis/Gas Chromatography/Mass Spectrometry of Polymers, *Rapid Comm. Mass Spectr.*, **5**, 507 (1991)
38. Blazsó, M., Tóth, T.: Sequence of Phenolic Units in Phenol-Formaldehyde Polycondensates Studied by Py-GC/MS, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **19**, 251 (1991)
39. Groves, S.A., Lehrle, R.S., Blazsó, M., Székely, T.: Natural Rubber Pyrolysis: Study of Temperature- and Thickness-dependence Indicates Dimer Formation Mechanism, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **19**, 301 (1991)
40. Frignani, A., Tassinari, M., Mészáros, L., Trabaneli, G.: The Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy to Study ARMC0 Iron Corrosion in Acid Solutions Inhibited by Quaternary Ammonium Compounds, *Corrosion Sci.*, **32** (8), 903 (1991)
41. Garai, T., Mészáros, L., Bartalits, L., Locatelli, C., Fagioli, F.: Theory of Potentiometric Stripping Analysis in the Case of Reversible and Quasi-Reversible Electrode Reactions, *Electroanalysis*, **3/9**, 955 (1991)
42. Hazai, I., Alexander, G.: Occurrence and Transformation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Low Rank Coals from Nógrád Basin, Hungary, *Fuel*, **70**, 971 (1991)

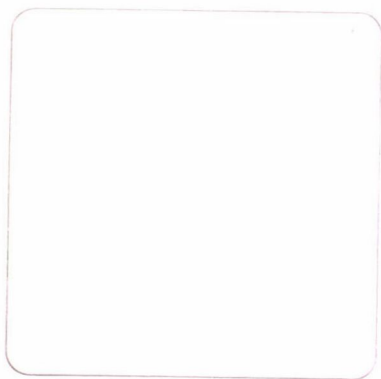
43. Jakab, E., Faix, O., Till, F., Székely, T.: Characterization of Technical Lignins and Waste Waters of Pulping by Thermogravimetry-Mass Spectrometry, *Proc. 1st Eur. Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, Hamburg, 1991. p. 308.
44. Jakab, E., Faix, O., Till, F., Székely, T.: Thermogravimetry-Mass Spectrometry of Various Lignosulfonates as well as of a Kraft and Acetosolv Lignin, *Holzforschung*, **45** (5), 355 (1991)
45. Jakab, E., Till, F., Várhegyi, G.: Thermogravimetric-Mass Spectrometric Study on the Low Temperature Oxidation of Coals, *Fuel Proc. Techn.*, **28**, 221 (1991)
46. Keszler, B., Kovács, G., Tóth, A., Bertóti, I., Hegyi, M.: Modified Polyethersulfone Membranes, *J. Membrane Sci.*, **62** (2), 201 (1991)
47. Lengyel, B., Souphangtong, A., Mészáros, L., Pirnát, A.: Electrochemical Study of Conducting Rubber Anodes, *Proc. Eurocorr '91*, 1991. p. 666.
48. Locatelli, C., Fagioli, F., Garai, T.: Peak Resolution in the Determination of Cobalt and Nickel by Differential Pulse and Alternating Current Adsorption Voltammetry, *Anal. Chem.*, **63**, 1409 (1991)
49. Marletta, G., Pignataro, S., Tóth, A., Bertóti, I., Székely, T., Keszler, B.: X-Ray, Electron or Ion-Beam Induced Modifications of Polyethersulphone, *Macromolecules*, **24**, 99 (1991)
50. Mészáros L., Fekete É.: Faraday torzításon alapuló módszer korróziós folyamatok vizsgálatára. A módszer alkalmazása, *Korr. Figy.*, **31** (5), 124 (1991)
51. Pirnát, A., Mészáros, L., Mészáros, G., Lengyel, B., Szenes, I.: Measuring Methods and Equipment for the Evaluation of the Corrosion Resistance of Chromate Layers, *Proc. Eurocorr '91*, 1991. p. 707.
52. Sullivan, J. L., Saied, S. O., Bertóti, I.: Effect of Ion and Neutral Sputtering on Single Crystalline TiO_2 , *Vacuum*, **42** (18), 1203 (1991)
53. Székely, T., Tóth, A., Bertóti, I., Szépvölgyi, J.: Investigation of Coal Surfaces by ESCA (XPS), in: *Advances in Coal Spectroscopy* (Ed. Meuzelaar, H.L.C.), Plenum Press, New York, 1991. p. 49.
54. Szépvölgyi, J., Szentgyörgyi, G., Tóth, I., Székely, T.: Plasmathermal Synthesis of Ceramic Powders, in: *Spec. Publ. Int. J. Mat. Prod. Technology*, *Proc. MatTech90*, Interscience, London, 1991. p. 565.
55. Szépvölgyi J., Székely T., Thomas, G. H.: Vizsgálatok hazai acélsalakok építőipari hasznosítására, *DV Műszaki Közleményei*, **XXXI** (4), 45 (1991)
56. Szépvölgyi J., Tóth I., Bertóti I., Székely T.: Szilícium-nitrid porok plazmatermikus előállításának vizsgálata, *Építőanyag*, **43**, 48 (1991)
57. Szépvölgyi J., Tóth I., Bertóti I.: Szilícium-nitrid porok szinterelésének vizsgálata, *Építőanyag*, **43**, 122 (1991)
58. Szépvölgyi, J., Tóth, I.: Plasmathermal Synthesis of Silicon Nitride, *Proc. ISPC-10*, Bochum, 1991. p. 1.4.7.1.
59. Watterich, A., Edwards, G. J., Gilliam, O. R., Kappers, L. A., Capelletti, R., Zelei, B.: Nb-Doped ZnWO_4 Single Crystals Characterized by ESR and IR Spectroscopy, *Phys. Lett. A.*, **160**, 477 (1991)
60. Auroux, A., Gervasini, A., Németh, L., Gáti, G., S. Pap, I., Mink, Gy.: Properties of Surface Modified Alumina Catalysts of COS Synthesis, *Surf. Interface Anal.* **19**, 529 (1992)
61. Bertóti, I., Kelly, R., Mohai, M., Tóth, A.: A Possible Solution to the Problem of Compositional Change with Ion-Bombarded Oxides, *Surf. Interface Anal.*, **19**, 291 (1992)
62. Bertóti, I., Kelly, R., Mohai, M., Tóth, A.: A Possible Solution to the Problem of Compositional Change with Ion-Bombarded Oxides, *IBM Research Report RC 17609 (#77505) 1/13/92*, Materials Science, IBM Research Division, Almaden
63. Bertóti, I., Mohai, M., Csanády, A., Barna, P. B., Berek, H.: XPS Studies on Inter-metallic Phases Formed in Al-Ni and Al-Mn Thin Films, *Surf. Interface Anal.*, **19**, 457 (1992)
64. Bertóti, I., Tóth, A., Czermann, M., Menyhárd, M., Sulyok, A., Zsoldos, E.: Surface and In Depth Chemical Characterization of Sputter-Deposited Cr-Si-O Layers by XPS and AES Techniques, *Surf. Interface Anal.*, **19**, 453 (1992)
65. Faix, O., Gehr, V., Tóth, A., Németh, K.: Photooxidation of High Yield Pulp and Wood Investigated by FTIR, DRIFT and ESCA, *Proc. 2nd European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, Centre Technique du Papier, Grenoble, 1992. p. 39.

66. Garai, T., Nagy, Z., Mészáros, L., Bartalits, L., Locatelli, C., Fagioli, F.: Theory of Derivative and Differential Potentiometric Stripping Analysis, *Anal. Proc. (London)*, **29**, 344 (1992)
67. Garai, T., Nagy, Z., Mészáros, L., Bartalits, L., Locatelli, C., Fagioli, F.: Theory of Derivative and Differential Potentiometric Stripping Analysis and Stripping Chronoamperometry, *Electroanalysis*, **4**, 899 (1992)
68. Jakab, E., Till, F., Székely, T., Kozhabekov, S. S., Zhubanov, B. A.: Thermal Decomposition of Aryl-Alicyclic Polyimides Studied by Thermogravimetry/ Mass Spectrometry and Pyrolysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **23**, 229 (1992)
69. Janászik F., Király L., Lengyel B.: Vízálló és tartósan plasztikus vastagbevonat fém műtárgyak korrózióvédelmére, *Korr. Figy.*, **XXXII** (2), 53 (1992)
70. Johns, J.W.C., Nemes, L., Yamada, K. M. T., Wang, T. Y., Domenech, J. L., Santos, J., Cancio, P., Bermejo, D., Ortigoso, J., Escribano, R.: The Ground State Constants of Ketene, *Molec. Spectr.*, **156**, 501 (1992)
71. Keen, F. E., Lehrle, R. S., Jakab, E., Székely, T.: The Development of Controlled-Release Antioxidants - A Successful System Demonstrated by Its Effect on the Stabilization of Rubber, *Polymer Degr. Stab.*, **38**, 219 (1992)
72. Locatelli, C., Garai, T., Fagioli, F.: Critical Comparison of Alternating Current and Differential Pulse Voltammetry in Determination of Heavy Metals in Sea Water, *Microchim. Acta*, **107**, 41 (1992)
73. Marletta, G., Iacona, F., Tóth, A.: Particle Beam-Induced Reactions Versus Thermal Degradation in PMDA-ODA Polyimide, *Macromolecules*, **25**, 3190 (1992)
74. Mészáros, L.: Study of Corrosion of Metals by Faradaic Distortion Method VI, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **129**, 79 (1992)
75. Mészáros, L., Fekete, É.: Study of Corrosion of Metals by Faradaic Distortion Method VII, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **129**, 83 (1992)
76. Mészáros L., Mészáros G., Lendvay-Győrik G., Lengyel B.: Módszer és mérőműszer foszfátzott acélfelületek borítottágának meghatározására, *Korr. Figy.*, **XXXII** (2), 42 (1992)
77. Mok, W. S. L., Antal, M. J., Jr., Szabó, P., Várhegyi, G., Zelei, B.: Formation of Charcoal from Biomass in a Sealed Reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 1162 (1992)
78. Mok, W. S. L., Antal, M. J., Jr., Várhegyi, G.: Productive and Parasitic Pathways in Dilute Acid Hydrolysis of Cellulose, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 94 (1992)
79. Pekker, S., Faigel, G., Fodor-Csorba, K., Gránásy, L., Jakab, E., Tegze, M.: Structure and Stability of Crystalline C₆₀-n-Pentane Clathrate, *Solid State Commun.*, **83**, 423 (1992)
80. Pimát A., Mészáros L., Mészáros G., Lengyel B.: Mérési módszer és mérőkészülék fejlesztése kromátbevonatok korrózióvédő képességének minősítésére, *Korr. Figy.*, **XXXII** (4), 148 (1992)
81. Praliaud, H., Martin, G. A., Fenyvesi, J., Somogyi, I., Varsányi, Gy., Mink, Gy.: Fine Structure of Supported and Promoted Catalysts as Deduced from XPS Intensity Data, *Surf. Interface Anal.*, **19**, 586 (1992)
82. Schleipen, J., terMeulen, J. J., Nemes, L., Vervloet, M.: New Vibronic States of NH₂ Observed in Ammonia Photolysis, *Chem. Phys. Letters*, **197**, 165 (1992)
83. Thomas, G. H., Szépvölgyi J., Székely T., Gazsi I.: Hazai acélgyártási salakok összetételének és tulajdonságainak vizsgálata, *BKL-Kohászat*, **125**, 59 (1992)
84. Watterich, A., Wöhlecke, M., Müller, H., Raksányi, K., Breitkopf, A., Zelei, B.: Fe Centers and Charge Compensation in ZnWO₄ Single Crystals Characterized by ESR and IR Spectroscopy, *J. Phys. Chem. Solids*, **53**, 889 (1992)
85. Aboabboud, M., Mink, Gy., Karmazsin, E.: Solar Still of Improved Efficiency, *Proc. ISES Solar World Congress (Ed. Farkas, I.)*, Budapest, 1993. Vol. 4. pp. 319
86. Andrews, A. M., Nemes, L., Maruca, S.L., Hillig, K.W., Kuczkowski, R. L., Muentner, J.S.: Electric Dipole Moments of Rare Gas-Carbonyl Sulfide van der Waals Complexes, *J. Mol. Spectrosc.*, **160**, 422 (1993)
87. Bertóti, I., Kelly, R., Mohai, M., Tóth, A.: Response of Oxides to Ion Bombardment: the Difference Between Chemically Inert and Reactive Ions, *Nucl. Instrum. Methods*, **B80/81**, 1219 (1993)

88. Bertóti, I., Tóth, A., Mohai, M., Révész, M.: Chemical State Determination by Combined X-Ray Excited Auger and Photoelectron Spectroscopies, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.-Models in Chemistry*, **130**, 837 (1993)
89. Blazsó, M.: Polyaromatization in Common Synthetic Polymers at Elevated Temperatures, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **25**, 25 (1993)
90. Bognár, A., Bánhegyi, G., Kimata, R., Szaplanczay, P., Tóth, A., Bertóti, I., Blazsó, M., Zelei, B.: The Effect of Surface Discharges on the Chemical Properties of Silicone Rubber, *Proc. Workshop Non-Ceramic Outdoor Insulation, Société des Electriciens et des Electroniciens, Paris, France, 1993*, p. 25.
91. Bognár, A., Bánhegyi, G., Besztercey, G., Szaplanczay, P., Kimata, R., Tóth, A., Bertóti, I., Blazsó, M., Szesztay, M.: A Comparative Study of the Effect of Surface Discharges on Different Silicone Rubber Compounds, *Proc. 8th Intern. Symp. High Voltage Engng. (8th ISH)*, Yokohama, 1993, p. 750.
92. Csonka, G. I., Nemes, L., Ogilvie, J.F.: Wavenumbers and Intensities of the Fundamental Vibrational Modes of HNSi and DNSi from Quantumchemical Computations, *J. Mol. Struct.*, **297**, 243 (1993)
93. Jakab, E., Faix, O., Till, F., Székely, T.: The Effect of Cations on the Thermal Decomposition of Lignins, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **25**, 185 (1993)
94. Kelly, R., Bertóti, I., Miotello, A.: Composition Changes in Bombarded Oxides and Carbides: the Distinction Between Ballistic, Chemically Guided and Chemically Random Behavior, *Nucl. Instrum. Methods*, **B80/81**, 1154 (1993)
95. Kristóf, J., Szabó, P., De Batisti, A., Liszi, J.: Thermoanalytical Investigation on the Formation of IrO₂ Based Mixed Oxide Coatings, *J. Appl. Electrochem.*, **23**, 615 (1993)
96. Liu, K., Jakab, E., McClennen, W. H., Meuzelaar, H. L. C.: Microscale Simulation of High Pressure Thermal and Catalytic Conversion Processes in Coal and Waste Polymers with On-line GC/MS, *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Prepr. Pap.*, **38** (3), 823 (1993)
97. Nemes, L.: Vibrational Averaging in van der Waals Complexes, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung. - Models in Chemistry*, **130**, 857 (1993)
98. Nemes, L.: Statistical Studies of Level Correlations and Chaotic Phenomena in Spectroscopy, *Acta Physica Acad. Sci. Hung.*, **73** (1), 95 (1993)
99. Pap, I. S., Mink, Gy., Mohai, M., Auroux, A.: Effect of Alkali Additives on the Kinetics of WO₃ + CCl₄ Reaction, *J. Thermal Anal.*, **39**, 75 (1993)
100. Pavlyák, F., Biczó, I., Bertóti, I., Mohai, M., Giber, J.: AES and XPS Characterization of SiN_x Layers, *Surf. Interface Anal.*, **20**, 221 (1993)
101. Pekker, S., Faigel, G., Oslányi, G., Tegze, M., Kemény, T., Jakab, E.: Structure and Stability of C₆₀X_y Clathrates, *Proc. ICSM'92, Göteborg, 1992. Synth. Metals*, **55-57**, 3014 (1993)
102. Pirnát, A., Mészáros, G., Mészáros, L., Lengyel, B.: Measuring Method and Instrument for the Evaluation of the Corrosion Resistance of Chromate Layer, *Corrosion Sci.*, **34**, 1147 (1993)
103. Szépvölgyi, J., Mohai-Tóth, I.: Factorial Experimental Investigation of the Formation of Silicon Nitride Powder in an RF Plasma Torch, *Proc. ISPC-11 Vol. 4. Loughborough, 1993*, p. 1549
104. Szépvölgyi, J., Mohai-Tóth, I., Bertóti, I., Gilbert, E., Riley, F. L., Patel, M.: Comparative Sintering Studies on Non-Conventional and Commercial Silicon Nitride Powders, *J. Mater. Chem.*, **3** (3), 279 (1993)
105. Szépvölgyi, J., Sziklavári J.: Energiatakarékos krómötövezés króm-vasszivacs felhasználásával, "V. Anyag- és energiatakarékosság a vaskohászatban" konferencia kiadványa, Vol. I., Balaton-széplak, 1993, p. 153.
106. Tóth, A., Faix, O., Rachor, G., Bertóti, I., Székely, T.: ESCA (XPS) Study on Light-Induced Yellowing of Thermomechanical and Chemothermomechanical Pulps, *Appl. Surface Sci.*, **72**, 209 (1993)
107. Várhegyi, G., Szabó, P., Mok, W.S.L., Antal, M.J., Jr.: Kinetics of the Thermal Decomposition of Cellulose in Sealed Vessels at Elevated Pressures. Effects of the Presence of Water on the Reaction Mechanism, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **26**, 159 (1993)
108. Xu, L. W., Taleb-Bendiab, A., Nemes, L., Kuczkowski, R.L.: Microwave Spectrum, Structure and Dipole Moment of the Butadiene:Sulfurdioxide Complex, *J. Amer. Chem. Soc.*, **115**, 5723 (1993)

109. Beck, M. T., Dinya, Z., Dombi, A., Fetzter, J. C., Kéki, S., Papp, L., Szabó, P., Szépvölgyi, J., Zsuga, M.: Comparative Study of Carbonization of Toluene upon Heating, Electric Discharges, Silent Electric Discharges and in Radiofrequency Plasma, *Proc. Symp. Recent Advances in Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials* (Eds. Kudish, K. M., Ruoff, R. S.), The Electrochemical Society, Pennington, N.J., USA, 1994, p. 80.
110. Bertóti, I., Tóth, A., Mohai, M., Kelly, R., Marletta, G.: Effect of Ion Bombardment on Cr-Si-O Layers: an XPS Study, *Thin Solid Films*, **241**, 211 (1994)
111. Bertóti, I., Tóth, A., Mohai, M., Kelly, R., Marletta, G.: Effect of Ion Bombardment on Cr-Si-O Layers: an XPS Study, In: *E-MRS Symposia Proceedings*, Vol. 41, Stimulated Deposition Processes and Materials Aspects of Ion Beam Synthesis (Eds. Freller, H., Martínez-Duart, J. M., Pauleau, Y., Dieleman, J., Hemment, P. L. F., Kilner, J. A.) Elsevier, North-Holland, Amsterdam, 1994, p. 211.
112. Bertóti, I., Mohai, M., Sullivan, J. L., Saied, S. O.: Surface Chemical Changes in PVD TiN Layers Induced by Ion Bombardment, *Surf. Interface Anal.*, **21** (6-7), 467 (1994)
113. Blazsó, M.: Pyrolysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry of Poly(dialkylsilylene)s, *J. Chromatogr.*, **683**, 115 (1994)
114. Garai, T., Horváth, G., Locatelli, C., Fagioli, F.: Simultaneous Determination of Lead and Tin with Potentiometric Stripping Analysis, *Annali di Chimica (Roma)*, **84**, 55 (1994)
115. Kiss, É., Bertóti, I.: Preparation and Characterization of PEO Grafted Surfaces by Wettability Measurements, *Progr. Colloid Polym. Sci.* **97**, 21 (1994)
116. Kristóf, J., Liszi, J., DeBattisti, A., Barbieri, A., Szabó, P.: Thermoanalytical Investigation of the Formation of RuO₂-based Mixed-oxide Electrodes, *Mat. Chem. Phys.*, **37**, 23 (1994)
117. Liu, K., Jakab, E., Zmierzak, W., Shabtai, J., Meuzelaar, H. L. C.: Studies of Thermal and Catalytic Hydroliquefaction of Model Compounds, Waste Polymers and Coal by High Pressure TG/GC/MS, *Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. Preprints of Papers* **39**, 576-580 (1994)
118. Menescal, R., Eveland, J., West, R., Leites, L., Bukalov, S., Yadritseva, T., Blazsó, M.: Poly(di-n-propylsilylene) and Poly(diethylsilylene-co-di-n-propylsilylene): Solid State Structure and Phase Transitions, *Macromolecules*, **27**, 5885 (1994)
119. Menescal, R., Eveland, J., West, R., Blazsó, M.: Poly(di-n-alkylsilylene) Copolymers: Investigation of the Microstructure by ¹H and ²⁹Si Solution NMR and Pyrolysis-Gas Chromatography/Mass Spectroscopy, *Macromolecules*, **27**, 5893 (1994)
120. Mészáros, L., Mészáros, G., Lengyel, B.: Application of Harmonic Analysis in the Measuring Technique of Corrosion, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 2068 (1994)
121. Mészáros, L., Mészáros, G., Janáczik, F., Fekete, É., Lengyel, B.: Study of Underpaint Corrosion by Electrochemical Noise Measurement, *Proc XXIIIrd FATIPEC Congress*, Budapest, Vol. 4. 1994, p. 68.
122. Montaudo, G., Puglisi, C., Blazsó, M., Kishore, K., Gandesh, K.: Thermal Degradation Products from Poly(styrenesulfides) Investigated by Direct Pyrolysis-MS and Flash Pyrolysis-GC/MS, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **29**, 207 (1994)
123. Nemes, L., Ram, R. S., Bernath, P. F., Tinker, F. A., Zumwalt, M. C., Lamb, L. D., Huffman, D. R.: Gas-phase Infrared Emission Spectra of C₆₀ and C₇₀. Temperature-dependent Studies, *Chem. Phys. Letters*, **218**, 295 (1994)
124. Nemes, L., Johns, W. C.: Effective Rotational Constants for the Three Lowest Vibrational States of Ketene, *Acta Phys. Hung.*, **84**, 379 (1994)
125. Pap, I. S., Mink, G., Auroux, A., Karmazsin, E.: Kinetic Study of the Chlorination of MoO₃ by CCl₄, *Thermochim. Acta*, **241**, 247 (1994)
126. Szépvölgyi J.: Korszerű műszaki kerámiák - egy figyelemreméltó anyagcsalád, *Magyar Tudomány*, **CI** (8), 923 (1994)
127. Szépvölgyi J.: Korszerű műszaki kerámiák - egy figyelemreméltó anyagcsalád (másodközlés), *BKL*, **127** (9), 383 (1994)
128. Szépvölgyi, J., Mohai-Tóth, I., Bertóti, I., Gilbert, E., Riley, F. L.: Synthesis of Silicon Nitride Powders in an RF Plasma Torch, and Studies of their Sintering Behaviour, *Key Engineering Materials*, **89-91**, 35 (1994)

129. Szépvölgyi, J., Mohai-Tóth, I.: Plasmathermal Synthesis of Silicon Nitride Powders and Studies of their Sintering Processes, *Ceramics: Charting the Future. Proc. Advanced Ceramics Section of 8th CIMTEC-World Ceramics Congress. Part C.* (Ed. Vincenzini, P.), Techna, Faenza, 1994. p. 1301.
130. Szalay, V., Nemes, L.: The Discrete Variable Representation of the Rotational-vibrational Hamiltonian of Triatomic Molecules, *Chem. Phys. Letter*, **231**, 225 (1994)
131. Tóth, A., Bertóti, I., Bánhegyi, G.: The Behaviour of Trimethoxyvinylsilane on Various Substrates: an XPS Study, *Composite Interfaces* **3**, 291-306 (1994)
132. Tóth, A., Bertóti, I., Khotimsky, V. S.: Ion Bombardment Induced Modification of Polyvinyl-trimethylsilane Studied by XPS, *Surf. Interface Anal.*, **22** (1-2), 551 (1994)
133. Tóth, A., Bertóti, I., Blazsó, M., Bánhegyi, G., Bognár, A., Szaplóczay, P.: Oxidative Damage and Recovery of Silicone Rubber Surfaces. I. X-ray Photoelectron Spectroscopic Study, *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 1293 (1994)
134. Várhegyi, G., Jakab, E., Antal, M. J. Jr.: Is the Broido-Shafizadeh Model for Cellulose Pyrolysis True? *Energy Fuels*, **8**, 1345 (1994)
135. Várhegyi, G., Szabó, P., Antal, M. J. Jr.: Reaction Kinetics of the Thermal Decomposition of Cellulose and Hemicellulose in Biomass Materials, In: *Advances in Thermochemical Biomass Conversion* (Ed. Bridgwater, T.), Vol. 2. Chapman and Hall, London, 1994, p. 760.
136. Várhegyi, G., Szabó, P., Antal, M. J. Jr.: Kinetics of the Thermal Decomposition of Cellulose under the Experimental Conditions of Thermal Analysis. Extrapolation to High Heating Rates, *Biomass Bioenergy*, **7**, 69 (1994)



MTA Készlet
Perforált 19. 96/1452

Braun Tibor

A KÁPRÁZATOS C₆₀ MOLEKULA



Akadémiai Kiadó, Budapest

A tartalomról: Tíz nap, amely megrengette a kémia világát • Forradalom a kémiában. A fullerének felfedezése • A fullerénkutatás járványszerű terjedése • A fullerénkalitkák belvilága és az endohedrális X@C_{2n}-vegyületek fizikai kémiája • Magkémiai megközelítések a fullerénkutatásban • A fullerének analitikája és analitika a fullerénnel • Mechanokémia: új lehetőség fullerénvegyületek előállítására • Vízoldható buckminsterfullerén- γ -ciklodextrin zárványkomplexek képződése • Mire jók a fullerének? Szerény adalékok az „alap kutatás haszna” című örökzöld témához • Termikusan indukált akusztikus emissziós aktivitás polikristályos buckminsterfullerénben • C₆₀, C₇₀ és grafitkorom nyomelem szennyezői • A neutronbesugárzás hatása polikristályos buckminsterfullerénre • ⁴¹Ar@C₆₀ endohedrális komplex képződése neutron besugárzást követő prompt magvisszalökődéssel • A fullerénkutatás fejlődési trendjei • Fullerénkutatás Magyarországon • Fullerénkutatási közlemények a természettudományok törzsfolyóirataiban

A könyv fejezetei három csoportra tagolhatók. A szerző a fejezetek egyik csoportjában általános képet kíván adni a fullerének felfedezéséről, egyes tulajdonságaikról és várható alkalmazásairól. A második csoport részletekbe menően mutatja be a szerző és munkatársai néhány kutatási eredményét. A harmadik fejezetcsoportban a hazai fullerénkutatás leltárszerű ismertetése, valamint egy bibliográfia kapott helyet. A válogatás heterogenitásának hátterében az a szándék állt, hogy a fulleréntudománnyal Magyarországon első ízben foglalkozó könyvben minden érdeklődő réteg lehetőleg gyorsan találhasson valamilyen – az érdeklődésének megfelelő – információt. (A szerző előszavából)

Braun Tibor könyve az információk szolgáltatásán túl arra is vállalkozik, hogy felhívja a figyelmet egy alig 10 éves új területre, a fullerénekre és származékaikra. Ennek az új szénképződménynek számos meglepő sajátossága van, és mind elméleti, mind gyakorlati szempontból sok további kutatást igényel. A szerző eddig is igyekezett az egyes részterületek eredményeit a magyar olvasók számára is elérhetővé tenni, bemutatva ennek az új molekula-fajtának fizikai és kémiai tulajdonságait, és hogy hol lehet remélni a fullerének és származékaik felhasználását. Mindazok számára, akik a fullerén-kémiába kívánnak betekinteni, ez a könyv jó bevezetést ad. (Pungor Ernő akadémikus)



A fullerének alkalmazási lehetőségei

A könyv megrendelhető az Akadémiai Kiadó Kereskedelmi Osztályán
(1117 Budapest, Prielle Kornélia u. 19-35. Tel.: 204-3972)
Megvásárolható az Akadémiai Kiadó Stúdió (Bp. V., Váci u. 22.)
és Magister (Bp. V., Városház u. 1.) könyvesboltjaiban.
Bolti ára: 850.- Ft 12% áfával

PRINTED IN HUNGARY

Akadémiai Kiadó és Nyomda, Budapest

MAGYAR
TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÖNYVTÁRA

CONTENTS

"New Routes in Organic Chemistry" – Scientific Session Organized by the Department of Chemical Sciences on the General Assembly of the Hungarian Academy of Sciences, 1995.

Oláh, György, honorary member of the Hung. Acad. Sci.:

Electrophilic solvation 3

Messmer, András:

Aromatic character of condensed ring systems 37

Molnár Árpád:

Transformation of compounds with C–O bonds on electrophilic catalysts 57

Lectures

Lásztity, R., Gelencsér, É., Sarkadi, L.:

Results and state of food protein research 67

Szebenyi, I.:

Béla Lányi the scientist, the professor's activity 79

Review

Valyon, J.:

Structural, surface chemical, and catalytic properties of zeolites:
the results of zeolite research in Hungary 85

Report

Székely, T., Szépvölgyi, J.:

Report on the activity of Inorganic Chemistry Research Laboratory
of the Hungarian Academy of Science in the period of 1990-1994 139

Ára: 494,— Ft áfával

TARTALOMJEGYZÉK

A Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztálya "Új utak a szerves kémiában" programmal tartott tudományos ülészsaka az Akadémia 1995. évi közgyűlése keretében

Oláh György, az MTA tiszteletbeli tagja:

Elektrofil szolvatáció 3

Messmer András:

Kondenzált gyűrűrendszerek aromás jellege 37

Molnár Árpád:

C–O kötésű vegyülettípusok átalakulásai elektrofil katalizátorokon 57

Előadások

Lásztity R., Gelencsér É., Sarkadi L.:

Élelmiszerfehérje kutatás eredményei és helyzete 67

Szebényi I.:

Lányi Béla a tudós, a professzor munkássága 79

Összefoglaló értekezés

Valyon J.:

Zeolitok szerkezeti, felületkémi és katalitikus tulajdonságai:
a magyar zeolitkutatás eredményei 85

Beszámoló

Székelly T., Szépvölgyi J.:

Beszámoló az MTA Szervetlen Kémiai Kutatólaboratóriumának
tevékenységéről az 1990-1994 közötti időszakban 139